Zur Kenntnis
der Autoxydation
bei
Kolophonium, Mastix und Sandarak

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

vorgelegt der

hohen philosophischen Fakultät der Universität Bern

von

Ove Andreas Steenseth, Apotheker

Oslo

Von der philosophischen Fakultät II

auf Antrag des Herrn Prof. Dr. Tschirch angenommen.

Bern, den 18. Juli 1929

Der Dekan: H. Greinacher.

Zur Kenntnis
der Autoxydation
bei
Kolophonium, Mastix und Sandarak

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

vorgelegt der

hohen philosophischen Fakultät der Universität Bern

von

Ove Andreas Steenseth, Apotheker

Oslo

Von der philosophischen Fakultät II

auf Antrag des Herrn Prof. Dr. Tschirch angenommen.

Bern, den 18. Juli 1929

Der Dekan: H. Greinacher.

Druck: Vereinsdruckerei, Köln

1929

Meiner lieben Frau
gewidmet.

Kolophonium

Einleitung.

Kolophonium, wie auch Mastix und Sandarak, gehören in der Pharmakognosie zu einer bestimmten Gruppe, die wir als Harze bezeichnen. Der Begriff Harz läßt sich nicht scharf definieren, da Harze Mischprodukte sind und die einzelnen Körper große Verschiedenheit besitzen.

Die Griechen nannten das Harz γήσινη und die Römer leiteten daraus das Wort resina ab, welcher Name in die meisten Sprachen überging: résine (franz.), resin (engl.), rosin (amerikan.).

Unter dem Begriff „Harz" versteht man einen gewissen Zustand, wie z. B. Oel, Schleim, Gummi etc. Harz ist also kein chemischer oder medizinischer, sondern ein physikalisch technischer Begriff, der aus der Praxis des täglichen Lebens entstanden ist (Tschirch).

Im allgemeinen sind die Harze so gut wie unlöslich in Wasser, löslich aber in den meisten Alkoholen und Aether.

Das Erweichen beim Erwärmen, die Schmelzbarkeit und das Erstarren beim Abkühlen zu einem durchsichtigen Lack (kolloidale Lösung), der relativ resistent ist (besonders gegen Fäulnis, cnfr. fossile Harze, z. B. Bernstein, der durch Bakterien oder enzymatische Substanzen nicht zersetzt worden ist), sind alles Eigentümlichkeiten, die die jetzige industrielle Verwendung bedingen.

Die Harze sind typische Sekrete. Sind sie einmal in der Pflanze gebildet, so kehren sie nicht in den Stoffwechsel mehr zurück. Das Sekret wird aus den normalen Zellinhaltbestandteilen in den sezernierenden Zellen gebildet. Die zunächst entstandenen sekretogenen Substanzen, die also in diesen Zellen vorkommen, stehen den eigentlichen Sekreten sehr nahe und geben schon Kupferreaktion, bilden also ein Uebergangsstadium.

Die endgültige Ausbildung des Sekretes erfolgt doch erst im Sekretbehälter selbst in einer Schicht, die von Tschirch als resinogene oder sekretogene Schicht bezeichnet ist.

Die Gewinnungsweise der Harze ist sehr verschieden. Am häufigsten werden die Sekretbehälter mit verschieden geformten Messern angeschnitten. Sofort tritt das Sekret durch die Wunde aus und bildet den primären Harzfluß, der als ein physiologisches Primärsekret zu betrachten ist (Sandarak und Mastix). Oft tritt der Harzbalsam hier sehr sparsam aus und erhärtet dann unter Verflüchtigung der ätherischen Oele zu Tropfen (Mastix) oder stalaktitischen Körnern (Sandarak).

Schneidet man z. B. am Stamme von Pinusarten große Wunden an, so fließt der Harzbalsam aus den angeschnittenen Kanälen zunächst nur wenig aus. Die Pflanze reagiert aber gegen die Verwundung und eine viel größere Menge ergießt sich über die Wunde nach Entstehen eines Systems sekundärer Harzkanäle im Neuholz. Ein Vorgang, der also zur Bildung eines pathologischen Sekretes führt.

Die Balsam bildenden Sekretbehälter entstehen dann in so großer Zahl, daß die Sekretbildung recht beträchtlich ist und den primären Harzfluß quantitativ bei weitem übertrifft.

Beim sekundären Harzfluß wird das Sekret entweder durch Bohrlöcher (Larix decidua) oder durch große äußere Wunden hervorgerufen (Pinus maritima, P. palustris, P. silvestris u. a.). Der ausfließende Harzbalsam wird gewöhnlich durch schräg eingesteckte Leitstreifen zu einem Gefäß geleitet und dann zu weiterer Verarbeitung in die Destillerien gebracht.

Die verschiedenen Coniferenharze und das daraus gewonnene Kolophonium sind seit ungefähr hundert Jahren Gegenstand zahlreicher Untersuchungen.

Das Kolophonium wird also aus dem Harzbalsam verschiedener Fichtenarten gewonnen, indem das Terpentinöl bei trockener oder Wasserdampfdestillation abgetrieben wird.

Je nach der Art der Destillation oder Jahreszeit (Herbst oder Frühling) hat das Kolophonium eine hellgelbliche bis dunkelbraune Farbe.

In der nordamerikanischen Harzindustrie wird das gesamte Terpentin durch Wasserdampfdestillation auf Kolophonium und Terpentinöl in den sogenannten Naval stores verarbeitet.

Die französischen Harzungsdistrikte des Departement des Landes bringen neben Kolophonium und Terpentinöl auch den Terpentin (gemme molle, Terebintina gallica) in den Handel.

Das Kolophonium ist also kein Primärprodukt, sondern ein Produkt sekundärer Verarbeitung.

Für den Großhandel kommt nur das amerikanische und daneben das französische Produkt in Frage.

Die anderen Harz und Oel produzierenden Länder, Rußland, Spanien und Oesterreich, spielen für den Großhandel keine Rolle, und das entsprechende Kolophonium wird im europäischen Handel nur selten angetroffen.

Man kann sich aus folgenden Zahlen der Terpentinölgewinnung ein Bild machen von der gleichzeitigen Kolophoniumproduktion:

Im Jahre 1897 wurden in Nordamerika 67 500 000 kg Terpentinöl produziert, wovon 50 400 000 kg ausgeführt wurden [1]).

Unter den speziell amerikanisches Kolophonium liefernden Coniferen kommen hauptsächlich folgende in Betracht, deren Terpentine allein oder gemischt der Destillation unterworfen werden:

1. Pinus australis (Michaux) (Pinus palustris Mil.), Longleaf Pine.
2. Pinus heterophylla (Ell.) Cuban Pine.

Die erstere ist von hauptsächlichster Bedeutung.

Daneben werden noch mit mehr oder weniger Erfolg zur Harzgewinnung herbeigezogen:

Pinus echinata (shortleaf Pine),
Pinus taeda (loblolly Pine),
Pinus scropita (Pond Pine).

Diese Coniferen bedecken meistens in gemischten Beständen große Flächen der südöstlichen Staaten von Nordamerika: Nord- und Südcarolina, Georgia, Alabama, Virginia und hauptsächlich Florida.

Der Terpentin wird gewöhnlich an den Sammelplätzen selbst in kupfernen Retorten der Wasserdampfdestillation unterworfen und von da an die Hauptstapelplätze für Terpentinöl und Kolophonium, Wilmington (dem Hafen Nordcarolinas), Savannah in Georgia, Mobile in Alabama am Mexikanischen Golfe, geschafft. Schon im 17. Jahrhundert hat die amerikanische Harzindustrie in Nordcarolina begonnen.

---

[1]) Tschirch, Harze und Harzebehälter. S. 624.

Bezüglich des französischen Kolophoniums teilt Professor Oesterle [1]), der die Harzindustrie im Südwesten von Frankreich studiert hat, mit, daß das französische Kolophonium je nach der Saison heller oder dunkler gefärbt ist. Im Frühling ist es hellgelb und die Farbe nimmt durch den Sommer gegen den Herbst hin zu.

Als „colophones" bezeichnen die Destillateure nur das helle Produkt. Die dunkleren Sorten tragen den Namen „brais". Das Kolophonium wird häufig zur Herstellung von „gelbem Harz" (résine jaune) verwendet, indem man dem noch flüssigem Kolophonium 10 Prozent Wasser unter kräftigem Rühren beimischt.

Das dunkel gefärbte Kolophonium wird zum größten Teil in „des Landes" selbst zur Herstellung von Harzöl (huiles pyrogènes) verwendet.

Die Produktion beträgt jährlich 20 Mill. kg Terpentinöl und diejenige von Kolophonium und anderen Harzprodukten 60 Mill. kg. Von diesem Ertrag wird ein Drittel exportiert, während zwei Drittel in Frankreich selbst konsumiert werden.

In der älteren Pharmacie hieß das Kolophonium auch „Resina colophonia" und „Pix graeca". Der erstere Name, κολοφωνια Discorides, bezieht sich auf die jonische Stadt Kolophon an der kleinasiatischen Küste, nordwestlich von Ephesus, wo also, wie in Griechenland selbst, Harz gesammelt wurde. Es war dies vermutlich das Harz von Pinus halepensis.

Im Folgenden will ich versuchen, einen kurzen historischen Rückblick über die bisherigen Untersuchungen des Kolophoniums zu geben unter Hinweis auf Tschirchs „Harze und Harzbehälter".

Braconnot [2]) war der erste, dem es gelang, festzustellen, daß Kolophonium Säurecharakter besitzt und daß es mit Alkalien Harzseifen bildet.

Im Jahre 1826 stellte Baup [3]) aus dem Harz von Pinus abies eine kristallisierte Säure dar, die er Abietinsäure nannte.

Ein Jahr später erhielt Unverdorben [4]) sowohl aus dem Harz von Pinus abies als auch aus demjenigen von Pinus sylvestris eine kristallisierte Säure, welcher er den Namen Sylvinsäure beilegte.

Cailliot [5]) isolierte aus dem Straßburger Terpentin von Abies pectinata eine kristallisierbare Säure, welche er Abietinsäure nannte, welche aber mit der Baupschen Abietinsäure nicht identisch ist.

Trommsdorf leitete aus dem Kupfersalz der Sylvinsäure für letztere die Formel $C_{40}H_{60}O_4$ ab, welche von Liebig [6]) bestätigt wurde.

Rose [7]) nahm an, daß das Kolophonium aus dem Terpentinöl durch Oxydation entstanden sei.

Da nun Dumas [8]) für das Terpentinöl die Formel $C_{10}H_{16}$ aufgestellt hatte, so gab Rose der Sylvinsäure die Formel $C_{40}H_{64}O_4$.

Allerdings ließ er diese Formel später wieder fallen, um die Trommsdorfsche zu akzeptieren.

Für den amorphen Anteil des Kolophoniums fand er dieselbe Zusammensetzung, wie für den kristallisierbaren.

---

1) Schweiz. Wochenschrift für Pharm. S. 400 (1901).
2) Ann. de chim. LXVIII. S. 67 (1808).
3) Ann. chem. Phys. 31, S. 108.
4) Pogg. ann. 11, 27, 230, 393.
5) Journ. de Pharm. 16, S. 436 (1830).
6) Lieb. Ann. 13, S. 174 (1831).
7) Pogg. Ann. 33, S. 33; 46, 322, (1834).
8) Ann. chim. Phys. 50, S. 225 (1832).

Ferner beobachtete er, daß das Kolophonium durch längeres Stehen in alkoholischer Lösung seine Zusammensetzung ändert und seine Kristallisationsfähigkeit verliert.

Laurent[1]) fand im französischen Terpentin von Pinus maritima und in Bordeauxkolophonium eine kristallisierbare Säure, welche andere Eigenschaften, aber dieselbe chemische Zusammensetzung zeigte, wie die Sylvinsäure, und legte derselben den Namen Pimarsäure bei, mit Bezug auf die Stammpflanze Pinus maritima.

Die Säure schmolz bei 125 Grad und ging seiner Ansicht nach bei Vakuumdestillation in Sylvinsäure über.

Mit Hilfe des amorphen Bleisalzes, das er durch Fällen der alkoholischen Säurelösung mit alkoholischer Bleiacetatlösung gewinnt, gelangt er zu der alten Trommsdorfschen Sylvinsäureformel $C_{40}H_{60}O_4$.

Siewert[2]) kam nach eingehender Vergleichung der beiden Säuren zu dem Resultat, daß sie in der Tat nicht identisch, sondern isomer sind. Beiden kommt die Formel $C_{40}H_{60}O_4$ (resp. $C_{20}H_{30}O_2$) zu.

Die Umwandlung der Pimarsäure in Sylvinsäure konnte Siewert nicht bestätigen. Die beiden Säuren drehten nach links, obwohl nicht gleich.

Pimarsäure schmolz bei 155 Grad, Sylvinsäure bei 162 Grad.

Maly[3]) behauptete, daß das Kolophonium nur eine Säure, die Abietinsäure, enthalte.

Die mit Alkohol aus dem Harz isolierte und aus Alkohol kristallilierte Säure schmolz bei 185 Grad. Der Abietinsäure legte er die Formel $C_{44}H_{64}O_5$ bei und erklärte sie für zweibasisch.

Das Kolophonium betrachtete Maly als ein Anhydrid der Abietinsäure von der Formel $C_{44}H_{62}O_4$ und nahm an, daß die Säure $C_{44}H_{64}O_5$ durch Wasseraufnahme entsteht.

Einen Beweis für diese Annahme sollten die an den Tannen oder Fichten austretenden Harztropfen bilden, die sich an regnerischen Tagen in kristallinische Massen verwandeln.

Malys Abietinsäure ging bei der Einwirkung von Schwefelsäure oder Salzsäure in alkoholischer Lösung in Sylvinsäure über, eine Behauptung, welche Maly selbst später anullierte.

Aus der Säure stellte Maly verschiedene Salze und ein Methylester dar, wodurch er den Carbonsäurecharakter der Abietinsäure betätigt fand. Maly erhielt aus dem amerikanischen Kolophonium eine Ausbeute an Abietinsäure von 80 Prozent. Weitere analoge Untersuchungen am Kolophonium von Pinus abies und von Pinus Larix lieferten ihm beide beträchtliche Ausbeuten an Abietinsäure.

Er bezeichnete deshalb die Abietinsäure als charakteristisches Produkt der Kolophonia der verschiedenen Arten von Abietineen.

Flückiger[4]) sprach die Ansicht aus, daß die von ihm durch Einleiten von gasförmiger Salzsäure in einer alkoholischen Kolophoniumlösung erhaltene kristallinische Säure mit der Abietinsäure von Maly identisch war und daß das Kolophonium zum größten Teil aus Abietinsäureanhydrid besteht.

Flückiger analysierte auch Gallipot aus Bordeaux und isolierte daraus die Primarsäure. Er findet, daß Primarsäure und Abietinsäure zwei verschiedene

---

1) Ann. chim. Phys. 2. T. LXV, S. 325 (1837).
2) Zeitschr. für die ges. Naturwiss. 14, S. 311 (1859).
3) Sitzungsber. d. k. Akad. d. Wiss. Wien, S. 121 (1861).
4) Journ. f. prakt. Chemie, CI, S. 235 (1867).

Körper sind und daß daher ferner die frühere Behauptung Malys, alle Abietineen-kolophone beständen aus Abietinsäure, unrichtig sei.

Duvorny [1]) und Strecker [2]) verwarfen die Formel von Maly und erklärten die von Siewert und früher schon von Trommsdorf aufgestellte Formel $C_{20}H_{30}O_2$ für richtig.

Der erstgenannte dieser Forscher nahm, wie früher Laurent, an, daß die Primärsäure bei Vakuumdestillation in Sylvinsäure übergehe. Diese Umwandlung sollte auch durch Einwirkung von Salzsäure auf die alkoholische Lösung der Säure eintreten.

Emmerling [3]) analysierte an Hand von Flückigers Untersuchungen die entstehende Abietinsäure, und zwar sowohl diejenige, die nach der Digestions-, wie auch die, welche nach der Salzsäuremethode entsteht und fand, daß beide identisch sind und zwar mit Malys Formel $C_{44}H_{64}O_5$ übereinstimmen.

Durch Einwirkung von Jod oder Chlorwasserstoffsäure im geschlossenen Rohre bei 145 Grad geht die Abietinsäure in eine bräunliche, spröde, an Kolophonium erinnernde Masse, über. Daraus schließt nun Emmerling: die Halogenwasserstoffsäuren spielen hier eine Wasser entziehende Rolle und verwandeln auf diese Weise die Abietinsäure durch Wasserentzug in Kolophonium zurück. Kolophonium ist also das Anhydrid der Abientinsäure.

Inzwischen hatte sich Duvorny [4]) an die entsprechende Untersuchung der Pimarsäure gemacht.

Er stellte dieselbe dar nach der Methode von Laurent, indem er von Galipot „des Landes" ausgeht.

Er erhält die Säure als weiße, körnige Krusten.

Nach zwei Umkristallisationen war sie völlig farblos und schmolz sodann bei 149 Grad. Der Pimarsäure legte er die Formel $C_{40}H_{60}O_4$ (resp. $C_{20}H_{30}O_2$) bei.

Liebermann [5]) nannte die von ihm aus amerikanischem Kolophonium isolierte Säure Sylvinsäure und behauptete, daß diese mit Malys Abietinsäure identisch sei, und daß die bestehenden Differenzen auf einen mehr oder weniger hohen Reinheitsgrad zurückzuführen seien.

Nach seiner Ansicht sind die Pimar- und die Sylvinsäure isomer, nicht aber identisch.

Nach Liebermann zeigte die Säure keinen konstanten Schmelzpunkt.

Nach Haller [6]), der die Untersuchungen von Liebermann fortsetzte, kristallisiert die Pimarsäure in Krusten, die Sylvinsäure in glänzenden, dreieckigen Blättchen. Die beiden Säuren erklärte er für isomer. Die Schmelzpunkte fand auch er, selbst nach vielen Umkristallisationen, nicht scharf.

Valente [7]) isolierte aus dem Bordeaux-Kolophonium eine Säure, welche den Schmelzpunkt 146—148 Grad zeigte.

Er legte der Säure die Formel $C_{20}H_{30}O_2$ bei.

---

1) A. 148, 143 (1848).
2) A. 150, 131 (1869).
3) Ber. d. d. chem. Ges. **12**, S. 1441 (1879).
4) Lbg. ann. CXLVIII, S. 143 (1868).
5) Ber. d. d. Chem. Ges. **17**, S. 1885 (1884).
6) Ber. d. d. chem. Ges. **18**, S. 2165 (1885).
7) Ber. d. d. chem. Ges. **18**, Reff. S. 198 (1885).

Nach Dietrich[1]) und Ducommun[2]) wäre dagegen die Zusammensetzung der Pimar- und Abietinsäure $C_{40}H_{56}O_4$.

Dietrich versuchte noch die Frage zu lösen, ob wirklich, wie ältere Autoren behaupteten, das amerikanische Kolophonium hauptsächlich aus Abietinsäureanhydrid besteht. Er löste zu dem Zweck Kolophonium in Aether, filtrierte die Lösung, zog den Aether ab und ließ den gepulverten Rückstand einige Tage zur Verjagung der letzten Spuren von Aether bei 55 Grad stehen. Die Analyse ergab, daß das Kolophonium weniger C enthält als Abietinsäure. Diese kann also nicht dessen Anhydrid sein.

Ein analoger Versuch, den Dietrich mit dem Bordeaux-Kolophonium machte und der sehr ähnliche Resultate ergab, beweist, daß auch das Bordeaux-Kolophonium nicht das Anhydrid der Pimarsäure ist.

Bischof und Nastvogel[3]) erhielten bei Destillation des Kolophoniums im Vakuum eine unter 30 mm Druck bei 248—250 Grad siedende kristallinisch erstarrende Fraktion, welche nach ihnen Sylvinsäureanhydrid von der Formel $C_{40}H_{58}O_3$ war. Aus der Lösung des Anhydrids in Kalilauge fiel auf Zusatz von Essigsäure eine mit der Sylvinsäure isomere Säure $C_{20}H_{30}O_2$ aus, die von den genannten Autoren Isosylvinsäure genannt wurde.

$$\underset{\text{Isosylvinsäure}}{2\ C_{20}H_{30}O_2} = \underset{\substack{\text{Isosylvinsäure-}\\\text{anhydrid}}}{C_{40}H_{58}O_3} + H_2O$$

Die Säure wurde in Essigsäureanhydrid auf Zusatz von konzentrierter Schwefelsäure rotviolett gefärbt. Eine gleiche Farbenreaktion zeigte auch nach Liebermann die Sylvinsäure.

Zu einer Kategorie exakterer Untersuchungen als die oben erwähnten gehört die Untersuchung von Vesterberg[4]) über die Pimarsäure.

Es gelang ihm, drei verschiedene Säuren zu erhalten. Die rechtsdrehende Säure wurde Dextropimarsäure, die eine von den linksdrehenden Laevopimarsäure genannt. Durch Filtrierung und Analysen wies er für die Dextropimarsäure die Formel $C_{20}H_{30}O_2$ nach.

Die Säure kristallisiert in rhombischen Tafeln und ist in Wasser unlöslich, in kaltem Alkohol und Eisessig schwer löslich, in Aether leicht löslich. Bei Vakuumdestillation bleibt die Säure unverändert.

Nachdem Vesterberg für die Pimarsäure die Formel $C_{20}H_{30}O_2$ endgültig festgestellt hatte, erschien von Mach[5]) eine eingehende Untersuchung über die Abietinsäure, in welcher er aus zahlreichen Elementaranalysen und Molekulargewichtsbestimmungen verschiedener Säureproben für die Abietinsäure die Formel $C_{19}H_{28}O_2$ herleitete.

Die Säure von Mach schmolz bei 153—154 Grad.

Er stellt sich die Abietinsäure nach Maly aus amerikanischem Kolophonium dar.

Auch nach der Flückigerschen „Salzsäure-Methode" resultiert ein identisches Produkt.

Gestützt auf seine Resultate verwirft er die Malysche Formel $C_{44}H_{64}O_5$ sowohl, wie auch diejenige von Trommsdorf, Laurent und Siewert, $C_{20}H_{30}O_2$.

---

1) Diss. Bern 1883.
2) Diss. Bern 1885.
3) Ber. d. d. chem. Ges. 18 Reff. s. 198 (1885).
4) Ber. d. d. chem. Ges. 18, S. 3331 (1885). — 19, S. 2167 (1886). — 20, S. 3248 (1887).
5) Monatshefte für Chemie 15, S. 627 (1894).

Im Jahre 1903 erschien eine umfassende Arbeit von Tschirch und Studer [1]) über das amerikanische Kolophonium.

Die drei isomeren, α-, β- und γ-Abietinsäuren wurden nach dem Verfahren von Tschirch durch sukzessive Ausschüttelungen der aetherischen Kolophoniumlösung mit wässeriger Ammoncarbonat-, Soda- und Kalihydratlösung, gewonnen.

Die genannten Autoren traten für die von Mach aufgestellte Säureformel $C_{19}H_{28}O_2$ ein und gaben folgende Konstanten an:

Name	Formel	% C	% H	Schmelzpunkt	Optisches Verhalten	Säurezahl	Verseifgs.-zahl
α-Abietinsäure	$C_{19}H_{28}O_2$	78,86	9,62	155 °	-----	176,40	245,80
β-Abietinsäure	$C_{19}H_{28}O_2$	78,95	9,54	158 °	-----	173,60	189,00
γ-Abietinsäure	$C_{19}H_{28}O_2$	79,05	9,77	153 ° 154 °	[a] D = - 35,75	182,00	183,40

Die drei isomeren Säuren unterscheiden sich von einander durch ihre verschiedene Löslichkeit in Alkalilösungen, durch ihr Bleisalz und ihre Schmelzpunkte.

Die mit Ammoncarbonat ausgeschüttelten Säuren gaben eine Esterzahl, während die mit Sodalösung ausgeschüttelten keine geben.

Die α-, β- und γ-Abietinsäure kristallisierten alle aus Alkohol in glänzenden Aggregaten von rhombischen Tafeln.

Das von Studer untersuchte amerikanische Kolophonium zeigte folgende Zusammensetzung:

1. In Ammoncarbonat lösliche Säuren:
   α-Abietinsäure, unlösliches Bleisalz bildend, zirka 30 %
   $C_{19}H_{28}O_2$ 52 %
   β-Abietinsäure, kein Bleisalz bildend, zirka 22 %
2. In Natroncarbonat lösliche Säure:
   γ-Abietinsäure $C_{19}H_{28}O_2$ 31,6 %
3. Aetherisches Oel 0,4—0,7 %
4. Resen 5—6 %
5. Bitterstoff —
6. Unreinheiten 0,1%.

Die fehlenden Prozente sind Verluste, durch die lange fortgesetzten Ausschüttelungen erklärlich.

Fahrion [2]) hatte dagegen schon früher behauptet, daß die Sylvinsäure, die den Hauptbestandteil des amerikanischen Kolophoniums bildet, die Formel $C_{20}H_{30}O_2$ hätte.

1) Diss. Bern, 1903.
2) Arch. d. Pharm. 241, S. 495 (1903).

Er meint, die Sylvinsäure käme amorph in dem Kolophonium vor und würde erst beim Behandeln mit wässerigem Alkohol kristallisiert, die kristallinische Säure schmelze bei zirka 150 Grad und sei ein Gemisch von mehreren Strukturisomeren.

Levy [1]) meint, daß die Formel der Abtietinsäure $C_{20}H_{30}O_2$ ist, und daß also die Formel von Mach nicht richtig war.

Seine Säure isolierte Levy aus dem amerikanischen Kolophonium durch Destillation im Vakuum.

Die Abietinsäure ging unter 13 mm Druck bei 255—258 Grad über und schmolz, aus Methylalkohol umkristallisiert, bei 182 Grad. Die Ester der Abietinsäure waren dicke Flüssigkeiten.

Levy [2]) hat die bisherigen Ergebnisse über die Struktur der Abietinsäure in folgende sieben Sätze zusammengefaßt:

1. Die Abietinsäure ist eine echte Carbonsäure.
2. Die Abietinsäure ist eine ungesättigte Verbindung und enthält zwei doppelte Bindungen.
3. Die Abietinsäure gehört zu den alizyklischen Verbindungen und steht in Beziehung zum Reten.
4. Die Abietinsäure enthält einen hexahydrierten Benzolkern.
5. Die Carboxylgruppe befindet sich in der Abietinsäure an einem tertiären Kohlenstoffatom.
6. In der Abietinsäure kommt eine Isopropylgruppe vor.
7. Die Abietinsäure steht auch in Beziehung zum Pinen.

Nach Johansson [3]) läßt sich Abietinsäure mit guter Ausbeute durch Destillation von Kolophonium mit überhitztem Wasserdampf erhalten.

Er stellte seine Säure durch Destillation von amerikanischem Kolophonium dar. Bei einer Temperatur von 170—190 Grad im Dampfe und 220—240 Grad in der Schmelze ging die kristallinisch erstarrende Hauptfraktion über.

Durch mehrmalige Umkristallisation des Destillats aus Aethyl- und Methylalkohol erhielt er eine in Prismen kristallisierende Säure $C_{20}H_{30}O_2$ vom Schmelzpunkt 168—173 Grad.

In letzter Zeit haben sich Rusicka und seine Schüler Verdienste um die Erforschung der Coniferenharze erworben.

Ruzicka und Meyer [4]) stellten ihre Abietinsäure dar durch Destillation des amerkanischen Kolophoniums im Hochvakuum. Bei 200—210 Grad ging fast 90 % des Kolophoniums als hellgelbe, zähe Masse über, die beim Erkalten helle und glasig wurde.

Nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Aceton oder Methylalkohol lieferte das Destillat eine Säure mit konstantem Smp. 158 Grad.

Durch sorgfältige fraktionierte Kristallisation gelang es den genannten Autoren, bis 50 Prozent an reiner Abietinsäure vom Smp. 158 Grad zu erhalten. Die Analysen sowohl der ersten wie der letzten Fraktion des Destillates gaben auf die Formel $C_{20}H_{30}O_2$ gut stimmende Werte. Diese ist als Hauptbestandteil der amerikanischen Kolophoniumsorten zu betrachten. Sie beobachteten weiter, daß die ursprünglich rechtdrehenden Säuren durch die Einwirkung von erhöhter Temperatur (250 Grad) oder von Mineralsäuren in linksdrehende Säuren über-

---

1) Zeitschr. f. angew. Chemie 18, S. 1739 (1905).
2) Zeitschr. f. anorgan. Chemie 81, S. 145 (1913).
3) Ark. f. Kemi, Miner. och Geol. Nr. 19 (1917).
4) Helv. 5, S. 320 (1922).

gingen und bei weiterer Steigerung der Temperatur (300 Grad) wieder rechtsdrehende Säuren entstanden.

Ein Rest von etwa 10 % entspricht nach Rusicka und Meyer den Autoxydationsprodukten der Harzsäuren (d. h. den amorphen Kolophensäuren Aschans[1]), die nicht destillierbar sind.

Aschan macht auch darauf aufmerksam, daß diese als Autoxydationsprodukte aufzufassenden Kolophensäuren äußerst schwierig durch Kristallisation von der Abietinsäure zu trennen sind.

Nach Schinz [2]) zersetzt sich die Abietinsäure beim Erhitzen über 250 Grad in zwei Richtungen: Einerseits unter Abspaltung von Kohlendioxyd (CO_2) und anderseits von Kohlenmonoxyd (CO) und H_2O. Sekundär werden auch Methan (CH_4 und Wasserstoff abgespalten. Das bei der Wasserabspaltung primär wohl entstehende Anhydrid läßt sich nicht destillieren.

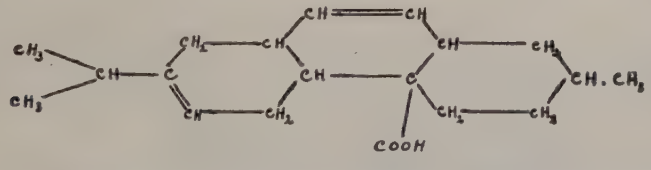
Es ist von Schinz nachgewiesen worden, daß die Carboxylgruppe der Abietinsäure eine solche Lage in dem Molekül haben muß, daß sich das Kohlenstoffgerüst in Isoprenreste zerlegen lassen müsse, wodurch die Zugehörigkeit der Abietinsäure zu der Terpengruppe nicht nur ihrer Bruttoformel, sondern auch ihrem feineren Bau nach sich nachweisen läßt.

Durch die Untersuchungen von A. Madinaveitia [3]) über die Abietinsäure hat die Tschirchsche Formel eine Stütze erhalten. Die Prozentzahlen von $C_{20}H_{30}O_2$, das C = 79,47, H = 9,93; und $C_{19}H_{28}O_2$, das C = 79,16, H = 9,72 verlangt, liegen nahe beieinander.

Der Autor akzeptiert die von Mach und Tschirch aufgestellte Formel $C_{19}H_{28}O_2$ und bringt folgende Konklusion:

„Das Kohlenstoffskelett muß das des Retens sein, wie durch die katalytische Reduktion des Abietens, des Entcarboxylierungsproduktes der Abietinsäure, zu Reten bewiesen ist."

Er proponiert folgende Konstitutionsformel für die Abietinsäure



und fügt hinzu, daß die Stellung der Doppelbildung willkürlich angenommen ist, und die Carboxylgruppe an das nebenstehende tertiäre C-Atom gebunden sein könnte.

Tschirch hat früher darauf aufmerksam gemacht, daß die Abietin- und Pimarsäure einen Dreierring enthält.

Schon im Jahre 1900 gibt er für diese Säuren eine Konstitutionsformel und zu gleicher Zeit stellt er seine Retenhypothese auf. Der Autor geht dabei aus von den Beobachtungen, welche er gemacht hat, daß im „Neuholz" der fossilen Nadelhölzer gerade an den Stellen, wo Harzbildung bei dem sekundären Harzfluß am stärksten ist, stets Reten oder hydrierte Retene gefunden werden, und daß bei trockener Destillation von Coniferenharzen wiederholt Reten gefunden werde.

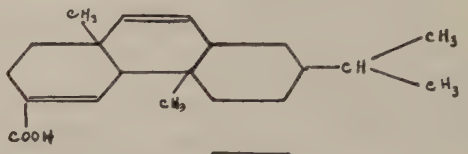
---

1) B. 54, S. 867 (1921).
2) H. Schinz, Annalen d. Chem. 1923. S. 1077.
3) A. Madinaveitia, Anales soc. espanola Fis. Quim. 20. S. 183—89, 1922. Madrid. S. auch Zentralblatt 1923 Bd. III. S. 759.

Vesterberg bestätigte drei Jahre später diese Auffassung, indem er durch Behandlung der Abietinsäure mit Schwefel Reten erhielt.

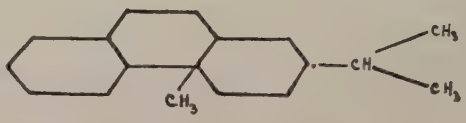
Da nun weiter im Nadelholzteer Reten beobachtet wurde, schließt Tschirch daraus (vorläufig unter Annahme zweier doppelter Bindungen), daß in der

Abietinsäure:



als Skelett der Phenantrenkern

in der Form des Retens



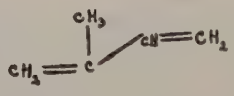
steckt.

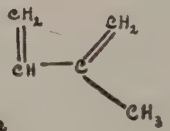
Reten ist also Methyl-Isopropyldekahydrophenanthren und die Abietinsäure eine Dimethylisopropyldekahydrophenanthrenmonocarbonsäure.

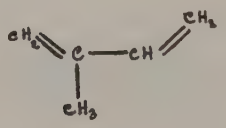
Durch diese Formel, besonders die Isopropylgruppe, ergeben sich auch die Beziehungen der Coniferenharzsäuren zu den Terpenen, zu Isopren (Hemiterpen) und Kautschuk.

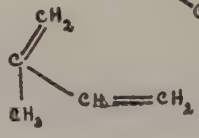
Man kann sich daher die Abietinsäure aus vier Molekülen

Isopren:









gebildet denken, aber der Aufbau aus Isopren ist noch nicht gelungen.

Der genaue Bau der Abietin- und Pimarsäure ist noch nicht sicher festgestellt.

Es findet sich in der Literatur eine ganze Reihe von Strukturformeln. Am häufigsten wird sie als ein Derivat von hydriertem Reten angesehen.

Die älteren Formeln sind zusammengestellt von Levy [1]).

Die Harzsäuren scheinen im allgemeinen einen gleichen Kern zu haben, weil aus ihnen beim Erhitzen mit Schwefel Reten entsteht.

Reten findet sich nach Tschirch [2]) in jedem Nadelholzteer.

---

1) Zeitschr. f. anorg. Chemie 81, S. 146 (1913).
2) Harze und Harzbehälter S. 702 (1906).

Nach den heutigen Ansichten kann man sagen, daß amerikanisches und französisches Kolophonium aus zwei verschiedenen Säuren bzw. Säuregruppen, $C_{20}H_{30}O_2$ besteht, nämlich ersteres aus Abietinsäure, letzteres aus Pimarsäure. Beide sind isomere und hydroaromatische Monocarbonsäuren mit mindestens zwei doppelten Bindungen.

Man hat übrigens im amerikanischen Harz bisweilen auch kleine Mengen Pimarsäure und in französischem auch kleine Mengen Abietinsäure gefunden (Dupont).

Fichtenharzsäuren lassen sich durch Isomerisierung mittels Mineralsäuren oder höherer Temperatur in Vertreter der Abietinsäuregruppe überführen, für die das Retenskelett und die Kristallform charakteristisch sind.

Wegen der großen Bedeutung, die die Harze in der Industrie heute haben, und weil die Rohharze keine homogenen Verbindungen sind, sondern meistens Gemische, verwendet man jetzt auch andere Methoden zur Untersuchung und zur Feststellung eventueller Verfälschungen.

Für die pharmazeutische Praxis ist die Elementaranalyse zu umständlich, und man hat daher das Hauptgewicht auf die Bestimmung der chemischen und physikalischen Konstanten gelegt.

Kremel [1]) war der erste, der die Säure- und Verseifungszahl einführte.

Schmidt und Erban [2]) fanden bei verschiedenen Kolophoniumsorten, daß die Verseifungszahl stets höher war als die Säurezahl.

Beckurz und Brüche [3]) dagegen zeigten, daß die Verseifungszahl und die Säurezahl gleich sind, also keine Esterzahl zu erhalten ist.

Bis jetzt hatte man die S. Z. immer direkt bestimmt, d. h. man titrierte die alkoholische Lösung des Kolophoniums unter Zusatz von Phenolphthalein mit ½ N. KOH bis zur bleibenden Rotfärbung.

Die V. Z. wurde heiß bestimmt und zwar nach viertelstündigem Kochen.

Dieterich schlug in seinem Buch: „Analyse der Harze" 1900 vor, daß man die S. Z. in folgender Weise bestimmen soll.

1 gr fein zerriebenes Kolophonium übergießt man mit 25 cm^3 alkoholischer ½ N. KOH, läßt zwei Stunden — jedenfalls bis alles gelöst ist — verschlossen stehen und titriert mit ½ N. H_2SO_4 zurück.

Dieterich [4]) hatte auch die kalte Verseifung eingeführt, d. h. die mit einer überschüssigen Menge ½ N. KOH versetzte alkoholische Lösung des Kolophoniums wird erst nach 24 Stunden mit ½ N. H_2SO_4 zurücktitriert.

Er führte auch [5]) zur Bestimmung der Hydroxylgruppen die Acetylzahl (A.Z.) ein.

Zu deren Bestimmung läßt er die betreffende Substanz am Rückflußkühler mit Essigsäureanhydrid und entwässertem Natriumacetat so lange kochen, bis sich alles gelöst hat. Die Lösung gießt er in Wasser, sammelt den gebildeten Niederschlag und wäscht ihn mit Wasser so lange, bis derselbe keine freie Essigsäure mehr enthält. Vom getrockneten Niederschlage wird auf gewöhnliche Weise die S. Z. und V. Z. bestimmt, hier als Acetylsäurezahl A.S.Z. resp. A.V.Z.

$$\text{A.Z.} = \text{A.V.Z.} \not\propto \text{A.S.Z.}$$

Die A.Z. entspricht der von 1 gr Substanz gebundenen Essigsäuremenge.

---

1) Pharm. Post, S. 445 (1886).
2) Monatshefte f. Chemie VII. S. 655 (1886).
3) Ark. f. Pharm. CCXXX. S. 88 (1892).
4) Chem. Revue über die Fett- und Harzindustrie, S. 1, 19, 205, 215, 233 (1897).
5) Helfenb. Ann. S. 44 (1897).

Er findet auf diese Weise von amerikanischem Kolophonium:

A.S.Z.	A.V.Z.	A.Z.
155,82	247,94	92,12
155,84	251,21	95,27

Kolophonium enthält also Hydroxylgruppen.

Als weitere Konstanten und zur Charakterisierung der einzelnen Harze schlägt Dieterich[1]) noch die Bestimmung der Carbonyl- und Methyl-Zahl vor.

Kitt[2]) hat zuerst die Carbonylzahl und Bamberger[3]) die Methylzahl nach dem Zeiselschen[4]) Verfahren bestimmt, beide aber für Kolophonium mit negativem Resultat.

Da die Acetylbestimmung hingegen positiv ausfiel, konnte man annehmen, daß das Kolophonium Phenolartigen Charakter besaß.

Durch verschiedene Bestimmungen von Williams[5]) und Amsel[6]) u. a., der, wie Schmidt und Erban beobachtete, daß die V.Z. stets höher ausfällt als die S.Z., ist nun leicht anzunehmen, daß diese Differenz durch Ester verursacht wird, die durch Alkali eben verseift werden.

Henriques[7]) beschäftigt sich eingehend mit der V.Z. und sucht zu beweisen, daß die V.Z. weder von Estern noch von einem Säureanhydrid verursacht wird.

Er behauptet weiter, daß die V. Z. der Anwesenheit von Laktonen zuzuschreiben ist, und daß das Kolophonium aus Harzsäuren, Laktonen und indifferenten Harzkörpern besteht, welch letztere nicht verseifbar sind.

Der Verfasser versucht diese Körper zu trennen. Er neutralisiert die Säure durch direkte Titration und schüttelt mit Aether aus, um die Laktone aufzunehmen und verseift diese Lösung. In dieser Weise erhielt er eine wässrige Lösung der Laktone als Alkalisalze.

Nach der E.Z. zu schließen, wäre eine bedeutende Menge Laktone vorhanden. Die Resultate waren aber negativ, indem er folgendes fand:

freie Säure	87%
Laktone	1%
unverseifbare Anteile . .	12%

Die auf diese Weise frei gemachte Säure ergibt eine hohe E.Z. Er nimmt nun an, daß sich die Laktone nicht von den Säuren trennen lassen, daß es sich also um Laktonsäuren handle. Henriques konstatierte ferner, daß der in Petroläther lösliche Teil keine E.Z. gibt, während der in Petroläther unlösliche Teil eine ganz beträchtliche E.Z. (50,7) aufweist. Die hellen Kolophoniumsorten seien in Petroläther fast ganz löslich, also wenig Laktonsäuren enthaltend.

Tschirch und Weigel[8]) stellten fest, daß das Kolophonium keine Laktone enthalten kann, weil ja ein Molekül Laktonsäure mindestens drei Atome O hat, bei allen Elementaranalysen und Molekulargewichtsbestimmungen des Kolophoniums aber nur zwei Atome O gefunden wurden.

Sie fällen sowohl die heißen als die kalten Verseifungen durch Eingießen in verdünnte Salzsäure wieder aus und finden, daß die ausfallende kristalli-

1) Chem. Revue über die Fet- und Harzindustrie, S. 197 (1898).
2) Chem. Zeitg. S. 358 (1890).
3) Monatsschr. f. Chemie XI., S. 84 (1890).
4) Monatsschr. f. Chemie VI., S. 989 (1885).
5) Chem. News, LVIII, S. 224 (1888).
6) Zeitschr. f. angew. Chemie, S. 429 (1896).
7) Chem. Revue über Fett- und Harzindustrie, S. 106 (1899).
8) Arch. d. Pharm. S. 402 (1900).

sierende Säure bei der Elementaranalyse genau dieselben Werte ergibt, wie die ursprüngliche Säure. Auch die Säure- und Verseifungszahlen zeigten völlige Identität mit dem Ausgangsmaterial.

Die genannten Autoren erklärten es somit als bewiesen, daß die Verseifungszahl nicht auf Ester, Anhydride oder Laktone zurückzuführen ist, sondern vielmehr ist es die freie Harzsäure selbst, die die Eigenschaft besitzt, nach und nach mehr Kali zu binden.

Die sogenannten E. Z. sind daher in diesem Falle gewissermaßen als höhere S.Z. aufzufassen.

Sehr interessant äußert sich über diese Frage Prof. Tschirch in seinem Buche: „Die Harze und Harzbehälter", Seite 48:

„Man macht immer noch Wertbestimmungen von Substanzen, deren genaue Zusammensetzung unbekannt ist. Selbst die Bestimmung der Säurezahl scheint nicht immer auf einwandfreien Prämissen zu beruhen, denn während die freien Säuren von reinem Säurecharakter, wie Benzoesäure, Ferulasäure, Zimmtsäure etc., glatt auf Kali reagieren, gilt dies für die Harzsäuren von Phenolcharakter keineswegs. Manche derselben binden Kali nur langsam und bei den Oxysäuren, die also Phenolhydroxyl neben Cyrboxyl enthalten, wird zunächst der Carboxylwasserstoff und dann erst der Hydroxylwasserstoff substituiert. Es kommt hier sehr auf die Konzentration der Lösung an. Endlich ist zu berücksichtigen, daß die Harnsäuren sowohl neutrale wie saure und basische Salze bilden (man erhält z. B. oft ganz andere Zahlen, wenn man direkt titriert, als wenn man zurücktitriert), ja daß bei vielen der Säurecharakter überhaupt noch zweifelhaft ist.

Die Ermittlung der Esterzahl ist gar eine Sache, die auf sehr schwachen Füßen steht. Zunächst muß hier durch zahlreiche Versuche festgestellt werden, ob wirklich eine vollständige Verseifung eingetreten ist. Wie die Sache jetzt liegt, können wir nur sagen, daß mit den neuen Methoden bessere Verseifungen, also höhere V. Z. erzielt werden als mit den alten, bei denen bei allen Harzen nur 15 Minuten warm verseift wurde und die nicht individualisierten; ob aber die Verseifung wirklich perfekt ist, bleibt unentschieden. Ich habe bei erneutem Verseifen und abermaligem Titrieren oftmals neue V. Z. erhalten. Dann aber kommt noch ein zweiter Umstand hinzu, der bisher nicht berücksichtigt wurde. Man findet in der Literatur vielfach V. Z. angegeben bei Harzen, die, soweit unsere Kenntnisse reichen, gar keine Ester haben. Ich glaube, sie in einer Anzahl von Fällen anders deuten zu sollen. Es ist sehr wohl denkbar, daß bei der Titration zunächst ein saures oder neutrales Salz entsteht, das beim Kochen mit Kali dann in ein neutrales oder basisches Salz übergeführt wird. Die zweite Zahl, die man erhält, ist also dann gar keine Esterzahl. Denn daß die Harzsäuren, sowohl die Resinole wie die Resinolsäuren, saure und neutrale Salze bilden, ist eine Erscheinung, die ich oft konstatiert habe und die auch von andern konstatiert wurde".

Fahrion[1]) versucht nun die umstrittene Frage der Verseifungszahl, sowie der Zusammensetzung des Kolophoniums auf ganz neuem Wege zu lösen.

Er hatte schon früher[2]) konstatiert, daß das Kolophonium in Petroläther nicht völlig löslich ist, und daß die ungelösten Mengen an Quantität bedeutend wechseln, je nach der Art und Färbung des Kolophoniums.

Weiter behauptet er, daß das Kolophonium Luftsauerstoff aufnimmt und beim Liegen an der Luft eine deutliche Gewichtsvermehrung beobachtet werden kann.

---

1) Zeitschr. f. angew. Chemie, S. 1197 und 1221 (1901).
2) Zeitschr. f. angew. Chemie, S. 781 (1896).

Der Verfasser nimmt ferner an, daß der in Petroläther unlösliche Teil die Oxydationsprodukte der Harzsäuren seien und daß diese, mit überschüssiger Kalilauge behandelt, mehr KOH bindet, als zur Sättigung der Carboxylgruppe erforderlich ist.

Daß der in Petroläther unlösliche Teil durch längeren Kontakt mit der Luft zunimmt, durch stattfindende Autoxydation, weist er experimentell nach.

Der Autor bestimmt auch die Konstanten des in Petroläther löslichen Teiles und findet als „innere E.Z." 1,6—2,4.

Er glaubt, daß der petroätherlösliche Teil des Kolophoniums keine E.Z. habe, dagegen eine geringe Menge Säureanhydrid, welches durch das überschüssige Alkali dauernd hydratisiert wird.

Fahrion analysiert die aus dem amerikanischen Kolophonium gewonnene Sylvinsäure durch Bestimmung der Säure- und Verseifungszahl und des Molekulargewichts und nimmt eine Formel $C_{20}H_{30}O_2$ an. Er konstatiert ferner, daß die Sylvinsäure beim Erhitzen ihr Molekulargewicht erhöht, und teilt ganz die Vermutungen von Rose und Liebig, die die Harzsäuren als Oxydationsprodukte der Terpene auffassen:

$$2\ C_{10}H_{16} + 3\ O \quad __ \quad C_{20}H_{30}O_2 + H_2O \ .$$

Schließlich will ich einen Auszug aus einem Vortrag des Herrn Prof. Tschirch mitteilen, in welchem er sich über diese Verhältnisse ausspricht [1]).

Der Autor unterscheidet zwei Klassen von Autoxydationen, reversible und nicht reversible.

Ein Beispiel der reversiblen bietet das System Tannin ⇄ Phlobaphen.

Die für uns in Betracht kommende zweite Klasse bilden die nicht reversiblen Autoxydationen. Ueber diesen Punkt äußert sich Prof. Tschirch folgendermaßen:

„Bedingung für das Eintreten nicht reversibler Autoxydationen ist der olefinische Charakter des Ausgangssystems: eine oder einige doppelte Bindungen als Angriffspunkte, ferner die Gegenwart von Luft, Licht und Wasserdampf (Feuchtigkeit). Der Zerfall findet am Orte der doppelten Bindung statt. Beispiele nicht reversibler Autoxydationen sind das Ranzigwerden der Fette und die Autoxydation der Resinosäureharze, ein Beispiel für Aufbau neuer Verbindungen im Anschluß an Autoxydationsvorgänge das Verharzen des Terpentinöls."

Weiter unten fährt Tschirch fort:

„Bei den Harzsäuren der Coniferen, die hydroaromatische Verbindungen mit wenigstens einer doppelten Bindung sind, die also auch olefinischen Charakter besitzen, ist bis jetzt die Bildung von Peroxyden bei der Autoxydation erwiesen und die Tatsache, daß auch hier der Angriffspunkt der Ort der doppelten Bindung ist (die Jodzahl sinkt zunächst), ferner daß auch hier der Prozeß in mehreren Phasen verläuft, Eine Aufspaltung ließ sich bisher nur beim Bernstein konstatieren, der aber 2—3 Millionen Jahre brauchte, um die Reaktion durchzuführen.

Bei den recenten Harzen scheint der Wasserdampf der Atmosphäre nicht auszureichen, die Spaltung einzuleiten.

Eine besondere Form einer nicht reversiblen Autoxydation stellt das an der Luft verharzende Terpentinöl dar. Mir stand eine über 30 Jahre alte Probe verharzten französischen Oels zur Verfügung, die ganz dickflüssig geworden

[1]) Apotheker-Zeitung 1924. Nr. 50.

war. Sie gibt beim Ausschütteln mit Wasser einen sauer reagierenden, bitter kratzend schmeckenden Körper ab, der Peroxydreaktion zeigt und beim Destillieren der wässrigen Lösung eine harzige Substanz abscheidet. An Sodalösung und verdünnte Natronlauge werden beim Ausschütteln nur geringe Mengen abgegeben, deren Ammonsalze kolloidale, stark schäumende Lösungen bilden. In größter Menge entsteht im verharzenden Terpentinöl ein Resengemisch, das sich durch Aether in zwei Körper zerlegen läßt. Das im verharzten Terpentinöl stets vorkommende H_2O_2 sowie das Ozon sind secundär entstanden durch Einwirkung von Wasser auf das Peroxyd, das hierdurch unter gleichzeitiger Polymerisierung in das Resen, das ein Terpenoxyd zu sein scheint, übergeht. Auch Aufspaltungen treten ein. Das von Papasogli beobachtete, von mir zunächst nicht bestätigte Auftreten von Kampfersäure, Ameisensäure und Essigsäure gehört hierher.

Trotz des langen Lagerns war ein Teil des Terpentinölgemisches nicht verharzt und verharzte nicht nach dem Abtrennen an der Luft, was beim Pinen sehr rasch vor sich geht. Pinen und Nopinen verhalten sich verschieden gegenüber der Autoxydation.

Die Vorgänge, die sich bei der Autoxydation des französischen Terpentinöls, das ein Gemenge von Pinen und Nopinen ist, abspielen, sind also außerordentlich verwickelte.

Die Harzsäuren der Coniferen gehen nicht durch Autoxydation aus den Terpenen hervor, wohl aber beide aus einer gemeinsamen Muttersubstanz."

Der Zweck der vorliegenden Untersuchungen über Kolophonium, Mastix und Sandarak ist, festzustellen, wie sich die Harze als solche, sowohl wie ihre einzelnen Bestandteile dem Luftsauerstoff gegenüber verhalten, und ob Beziehungen zwischen Sauerstoffaufnahme, Säurezahl, Verseifungszahl und Petrolätherunlöslichkeit, vorliegen.

Die Werte sind stets in Tabellen zusammengestellt. In einem Schlußkapitel folgt eine Zusammenstellung der Resultate meiner Untersuchungen.

Eigene Untersuchungen.

Das Rohmaterial.

Die zur Untersuchung benutzten Kolophoniumsorten wurden aus der Sammlung des Pharmazeutischen Instituts Bern, von der Firma B. Siegfried in Zofingen und von Julius Großmann in Hamburg, bezogen.

Das Harz bildete hellgelbe bis tiefbraune durchsichtige Stücke. Die Oberfläche der Stücke war muschelig und oft weiß bestäubt. Beim Zerkleinern des sehr spröden Harzes wurde ein rein weißes bis graugelbes Pulver erhalten.

Die Verunreinigungen des Harzes waren äußerst gering. Beim Erwärmen bildet das Harz (bei ca. 90 Grad) eine zähe Masse, und bei 100 Grad entsteht eine hellgelbe bis bräunliche Flüssigkeit, die beim Abkühlen durchsichtig und glasartig wird.

Beim Erhitzen auf Platinblech verbrennt Kolophonium mit rußender Flamme und hinterläßt kaum eine Spur von Rückstand.

Mit Wasser gekocht erweicht das Harz. Das überstehende Wasser ist gelb gefärbt. Wurde die Flüssigkeit eingedampft, so hinterbleibt ein brauner, stark bitter schmeckender Rückstand, der in Wasser, Alkohol und Aether leicht löslich ist. Alle angestellten Versuche, denselben in kristallisierter Form zu erhalten, waren erfolglos.

Die konzentrierte wässerige Lösung gab folgende für Bitterstoffe charakteristische Reaktionen:

Mit Bleiacetat eine gelbweiße Fällung,
mit Eisenchlorid eine graubraune Fällung,
mit Gerbsäure eine graugelbe Fällung.

Kolophonium ist leicht und ganz löslich in Aether, Alkohol, Benzol, Toluol, Xylol, Aceton, Chloroform, Methyl- und Amylalkohol, Terpentin und ebenso in alkoholischer Kalilauge.

Die ätherischen und alkoholischen Lösungen reagierten sauer. In Petroläther löste sich das Harz mehr oder weniger.

Wird eine ätherische Lösung in Petroläther eingegossen, so entsteht ein in Petroläther löslicher und ein darin unlöslicher Anteil.

Was die Petrolätherunlöslichkeit betrifft, so zeigte es sich, daß die Unlöslichkeit mit den Siedepunkten des Petroläthers wechselte.

Zum Beispiel gaben eine ätherische Kolophoniumlösung (1—20) in 100 cm³ Petroläther eingegossen, folgende Niederschläge:

	Petroläther S. P. 40 °	Petroläther S. P. 60 °
Hellgelbes amerikanisches Kolophonium von Großmann	3,49 %	2,95 %
Hellgelbes französisches Kolophonium von Großmann	1,36 %	kein Niederschlag

Es ist hieraus ersichtlich, daß man bei jedem Versuch einen Petroläther verwenden muß, der einen bestimmten Siedepunkt besitzt.

Für die folgenden Versuche wurde ein Petroläther verwandt, dessen Siedepunkt unter 40 Grad lag.

Untersuchungen von amerikanischem Kolophonium, das längere Zeit mit Luft geschüttelt wurde.

Bie dieser Untersuchung verfuhr ich folgendermaßen:

Etwa 20 g hellgelbes amerikanisches Kolophonium aus der Sammlung des Pharmazeutischen Instituts Bern wurden fein gepulvert und in ein trockenes Gefäß gebracht.

Sofort wurde dann etwa 1 g auf der analytischen Waage abgewogen und in 20 cm³ Aether gelöst. Sollte infolge Verunreinigungen ein ungelöster Anteil zurückbleiben, so wird derselbe auf einem getrockneten und gewogenen Filter gesammelt und das Gewicht des Rückstandes bestimmt.

Die ätherische Lösung läßt man langsam in 100 cm³ Petroläther Siedepunkt 40 Grad einfließen.

Der entstandene Niederschlag wurde auf einem getrockneten und gewogenen Filter gesammelt und mit etwas Petroläther ausgewaschen, im Trockenschrank bei 50 Grad schließlich im Exsikkator bis zum konstanten Gewicht getrocknet und dann gewogen.

Der auf dem Filter gesammelte, getrocknete und gewogene Niederschlag wurde auf dem Filter in 20 cm³ Alkohol von neutraler Reaktion gelöst und mit einer bestimmten Menge $^1/_{10}$ N. alkoholischer Kalilauge im Ueberschuß versetzt. Der Ueberschuß wurde alsdann sofort mit $^1/_{10}$ N. Salzsäure zurücktitriert.

Die Anzahl der verbrauchten cm³ Kalilauge mit 5,61 multipliziert, ergibt auf 1 g Substanz berechnet die Säurezahl.

Der im Petroläther-Aethergemisch lösliche Anteil des Kolophoniums wurde mit 10 cm³ Alkohol und 25 cm³ ½ N. alkoholischer Kalilauge versetzt und der Ueberschuß mit ½ n. Salzsäure zurücktitriert.

Die Anzahl der verbrauchten cm³ Kalilauge mit 28,08 multipliziert, ergibt auf 1 g Substanz berechnet die Säurezahl.

Zur Bestimmung der Autoxydation wurde das feingepulverte Kolophonium zunächst öfters mit Luft geschüttelt.

Da nun hauptsächlich nur die Oberfläche der Oxydation durch den Luftsauerstoff unterworfen ist, war es zur Erhaltung eines homogen-oxydierten Pulvers notwendig, vor jeder Wägung die Substanz nochmals gründlich durchzuschütteln. Dies geschah in einer geräumigen weithalsigen Flasche.

An jedem oder jedem zweiten Tage wurde nun eine bestimmte Menge, ca. 1 g (genau gewogen) dieses Kolophoniums abgewogen, in Aether gelöst und mit Petroläther in der beschriebenen Weise behandelt.

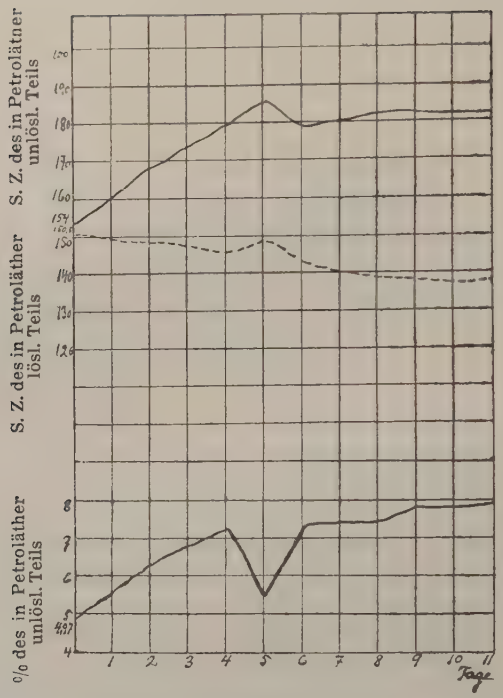
Zur Titration des in Petroläther unlöslichen Anteils wurden Mikrobüretten verwandt.

Vor jedem Versuch wurde der Titer der Lauge bestimmt.

Die Resultate der Versuche sind in folgender Tabelle vereinigt. Parallel mit den Tabellen sind die Konstanten ins Koordinatensystem zusammengestellt. Auf den Abszissen ist die Zeit und auf den Ordinaten sind die Zahlenwerte der Konstanten aufgetragen.

Datum	Angew. Subst.	In Petroläther unlöslich			In Petroläther-Aethergemisch unlösl.
		g	%	Säure-zahl	Säurezahl
31. X. 10 Uhr	1,026	0,051	4,97	154,0	150,5
2. XI. 10 Uhr	1,041	0,066	6,34	169,1	148,3
4. XI. 9 Uhr	1,012	0,073	7,21	179,5	145,2
5. XI. 9 Uhr	1,004	0,055	5,47	186,1	148,8
6. XI. 9 Uhr	1,005	0,074	7,36	179,9	142,3
8. XI. 9 Uhr	1,076	0,080	7,43	182,3	139,8
9. XI. 9 Uhr	1,078	0,085	7,88	183,0	138,2
10. XI. 9 Uhr	1,103	0,087	7,89	183,0	137,6
11. XI. 9 Uhr	1,045	0,083	7,94	183,4	137,8

Tabelle I.



Veränderungen, die das amerikanische Kolophonium erleidet, wenn es 11 Tage in gepulvertem Zustande mit Luft geschütetlt wird.

Aus der Tabelle ist ersichtlich, daß die Unlöslichkeit in Petroläther bei längerem Stehen des Pulvers zunimmt.

Die Säurezahl des in Petroläther unlöslichen Anteils steigt, dagegen fällt die Säurezahl bei dem in Petroläther löslichen Anteil.

Das Steigen resp. Fallen der Zahlenwerte ist prozentual in den ersten Tagen größer als in den letzten. Bemerkenswert ist auch, daß nach vier Tagen der in Petroläther unlösliche Anteil fällt, aber in den nächsten Tagen wieder steigt. Die Autoxydation nimmt also zunächst stark zu, dann tritt vorübergehend ein Rückschlag ein und darauf steigt die Sauerstoffaufnahme wieder, aber langsamer wie vorher.

Es ist denkbar, daß man es hier mit sog. löslichen Oxysäuren ($C_{20}H_{28}(OH)_2O_4$) zu tun hat.

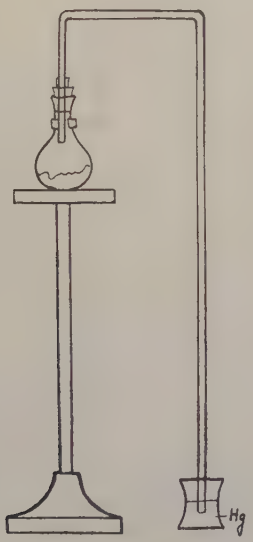
Fahrion[1]) behauptete schon früher, daß die ungesättigten Fettsäuren der trocknenden Oele, bei der Autoxydation Produkte liefern, für welche die Unlöslichkeit in Petroläther charakteristisch ist, so schließt er weiter, daß man es bei dem in Petrolaether löslichen Anteile des Kolophoniums mit den eigentlichen Harzsäuren und bei dem in Petroläther unlöslichen Anteil dagegen mit Oxydationsprodukten dieser Harzsäuren zu tun hat, deren Menge bei fortschreitender Oxydation zunimmt.

1) Chem. Revue über Fett- und Harzindustrie S. 237 (1898).

Der Verfasser nimmt ferner an, daß sich durch die Oxydation der Silvinsäure die zwei doppelten Bindungen sukzessive lösen und an deren Stelle je ein Molekül Sauerstoff trete. So entsteht zunächst das in Petroläther unlösliche Sylvinsäuresuperoxyd $C_{20}H_{30}O_6$, welches sich aber leicht umlagert zu der in Petroläther löslichen Tetraoxysylvinsäure $C_{20}H_{28}(OH)_2O_4$. Dies sind nach Fahrion noch nicht die Endprodukte der Autoxydation. Durch weitere Aufnahme von Sauerstoff entsteht wieder ein in Petroläther unlösliches Superoxyd.

Studer [1]) fand, daß das amerikanische Kolophonium aus drei isomeren Säuren bestehe, von denen die -Abietinsäure eine hohe V. Z., die -Säure eine geringe V. Z. und die -Säure gar keine V. Z. gab.

Um die eventuelle Sauerstoffaufnahme näher zu kontrollieren, wurde nun von demselben Kolophonium ein Teil (circa 15 g) fein gepulvert und in einen trockenen Rundkolben gebracht und dieser luftdicht mit einem dünnen gebogenen Glasrohr verbunden. Das Rohr wurde, wie die Zeichnung zeigt, in Quecksilber getaucht.



Sobald nun das Kolophonium den Sauerstoff der Luft absorbiert, steigt das Quecksilber in dem dünnen Rohr.

Es zeigte sich auch hier, daß es im Anfang schneller steigt, und später langsamer.

Das Quecksilber stieg den ersten Tag 3 cm, den zweiten Tag 1,8 cm, am dritten Tag 1,2 cm, am vierten Tag 1,0 cm, am fünften Tag 1,1 cm und am sechsten Tag 0,9 cm, also insgesamt 90 mm.

Der Querschnitt des Rohres war 2 mm.

Das Sauerstoffvolumen berechnet sich nach folgender Formel:

$$V = r^2 \times \pi \times H$$
$$V = 1^2 \times 3{,}14 \times 90$$
$$V = 282{,}60 \text{ mm}^3.$$

[1]) Diss. Bern, S. 99 (1903).

Bei dem Versuche wurde natürlich der Barometerstand berücksichtigt, derselbe war fast dauernd stabil.

Was die Beziehungen beim oben erwähnten amerikanischen Kolophonium zwischen Säure- und Verseifungszahl anlangt, so waren die Resultate:

	S. Z. 1.	V. Z. 1.	E. Z.
Frisch gepulvert	163,8	176,2	12,4
Nach 12 Tagen (mit Luft geschüttelt)	162,1	183,1	21,0

Die Säurezahl bestimmte ich immer indirekt und zwar in folgender Weise:

Circa 1 g Substanz wurde bei gewöhnlicher Temperatur in 20 cm³ neutralem 96% Alkohol gelöst, die Lösung mit 25 cm³ ½ n. alkoholischer Kalilauge versetzt und sogleich nach Zusatz von 10 Tropfen 1% Phenolphthaleinlösung mit ½ n. Salzsäure bis zum Verschwinden der Rotfärbung titriert.

Die Verseifungszahl bestimmte ich auf kaltem Wege. Zu diesem Zwecke wurde 1 g Substanz abgewogen und in einer Glasstöpselflasche von 500 cm³ Inhalt mit 30 cm³ Petroläther und 50 cm³ ½ n. alkoholischer Kalilauge 24 Stunden stehen gelassen. Nach Zusatz von 10 Tropfen 1% Phenolphthaleinlösung wurde mit ½ n. Salzsäure zurücktitriert bis zum Verschwinden der Rotfärbung.

Es ist meine Auffassung, daß man bei der Bestimmung der Säurezahl des Kolophoniums, dies in neutralem Alkohol auflösen, und nicht gepulvertes Kolophonium, sondern ein ganzes Stück verwenden muß, und daß man nach Zusatz von ½ n. alkoholischer Kalilauge sofort zurücktitrieren muß.

Durch Probeversuche habe ich mich nämlich überzeugt, daß besonders bei amerikanischem Kolophonium eine Verseifung schnell eintritt und zwar während der Auflösung in Kalilauge, die ja einige Zeit in Anspruch nimmt.

Die Bestimmung der Säurezahl in der von Dieterich vorgeschlagenen Weise ist daher von geringem Wert, da man oft wegen mehr oder minder eintretender Verseifung verschiedene Werte erhalten wird.

In der oben erwähnten Weise habe ich von mehreren Harzen je zwei und drei Bestimmungen gemacht, die alle miteinander gut übereinstimmten.

Vergleichen wir die Resultate von oben erwähnten Untersuchungen, so können wir folgendes feststellen:

I. Das amerikanische Kolophonium ist in fein gepulvertem Zustande ein unbeständiger Körper und wird durch den Luftsauerstoff sehr stark angegriffen.

II. Diese Sauerstoffabsorption bewirkt eine steigende Unlöslichkeit in Petroläther. Man hat es also, wie schon Fahrion beobachtet hat, in dem petrolätherunlöslichen Anteil mit Oxydationsprodukten der Harzsäuren zu tun, deren Menge bei fortschreitender Oxydation zunimmt.

III. Es unterliegt keinem Zweifel, daß wir in den in Petroläther unlöslichen Anteilen die autoxydierten Harzsäuren vor uns haben. Der eigentümliche Knick in der Kurve am 5.—6. Tag (Seite 22) ist wohl auf eine vorübergehende Abspaltung von durch Autoxydation angelagertem Sauerstoff (oder Hydroxyl) zurückzuführen.

IV. Durch diese Untersuchungen ist somit bewiesen, daß das amerikanische Kolophonium in gepulvertem Zustande Sauerstoff aus der Luft aufnimmt und sich hierbei Substanzen bilden, die eine höhere Säurezahl geben.

Untersuchungen von französischem Kolophonium, das längere Zeit mit Luft geschüttelt wurde.

Etwa 20 g hellgelbes französisches Kolophonium von der Firma B. Siegfried wurde fein gepulvert und mit Luft geschüttelt. Davon wurde etwa 1 g genau abgewogen, in Aether gelöst und in beschriebener Weise [1]) mit Petroläther behandelt.

Die Konstanten sind in folgender Tabelle zusammengestellt.

Datum	Angew. Subst.	In Petroläther unlöslich			In Petroläther-Aethergemisch löslich Säurezahl
		g	%	Säurezahl	
2. XII. 9 Uhr	1,316	Kein Niederschlag			167,1
3. XII. 9 „	1,107	„	„		167,3
5. XII. 9 „	1,049	„	„		167,8
6. XII. 9 „	1,123	„	„		168,5
7. XII. 9 „	1,126	„	„		168,9
8. XII. 9 „	1,105	„	„		168,2
9. XII. 9 „	1,064	„	„		167,8
10. XII. 9 „	1,028	„	„		167,7
12. XII. 9 „	1,064	„	„		168,0
15. XII. 9 „	1,005	„	„		167,5

Die Säure- und Verseifungzahl in gewohnter Weise bestimmt, ergab folgende Zahlen:

	S. Z. 1.	V. Z. 1. (kalt)	E. Z.
Frisch gepulvert	168,3	168,5	0,20
Nach 13 Tagen mit Luft geschüttelt	168,5	168,9	0,40

Der Steigrohrversuch verlief negativ.

Hellgelbes französisches Kolophonium

von Julius Großmann, Hamburg, in gleicher Weise gepulvert, mit Luft geschüttelt und mit Petroläther behandelt, ergab folgende Zahlen.

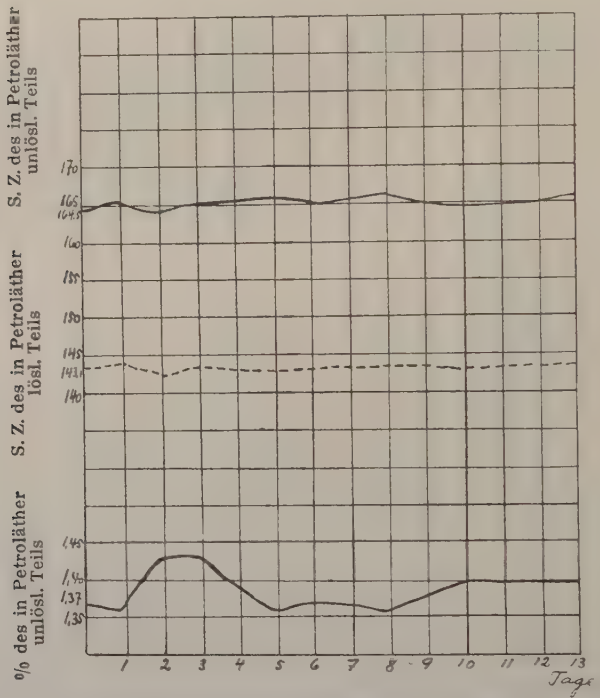
Datum	Angew. Subst.	In Petroläther unlöslich			In Petroläther-Aethergemisch löslich Säurezahl
		g	%	Säurezahl	
2. 5. 28, 9 Uhr	1,020	0,014	1,37	164,5	143,1
3. 5. 28, 9 „	1,027	0,014	1,36	165,3	143,5
4. 5. 28, 9 „	1,048	0,015	1,43	164,2	142,6
5. 5. 28, 9 „	1,045	0,015	1,43	164,9	143,2
7. 5. 28, 9 „	1,032	0,014	1,36	165,7	142,6
8. 5. 28, 9 „	1,022	0,014	1,37	165,0	142,9
10. 5. 28, 9 „	1,030	0,014	1,36	166,2	143,2
12. 5. 28, 9 „	1,070	0,015	1,40	164,8	142,6
15. 5. 28, 9 „	1,150	0,016	1,40	165,6	143,0

[1]) S. S. 20.

Säure- und Verseifungszahlen:

	S. Z. 1.	V. Z. (kalt)	E. Z.
Frisch gepulvert	171,0	175,3	4,30
Nach 13 Tagen mit Luft geschüttelt	171,5	179,9	8,40

Tabelle II.



Veränderungen, die das französische Kolophonium erleidet, wenn es 13 Tage in gepulvertem Zustande mit Luft geschüttelt wird.

Bestimmung der Petrolätherunlöslichkeit und Säurezahl bei verschiedenen Sorten Kolophonium.

Amerikanisches Kolophonium von Julius Großmann, Hamburg:

Ganzes Stück.

Mrk.	Angew. Substanz	In Petroläther unlöslich			In Petroläther-Aethergemisch löslich
		g	%	Säure-zahl	Säurezahl
Hellgelb Mrk. "N"	1,080	0,010	0,926	206,9	169,0
Zitr. gelb Mrk. "M"	1,142	0,070	6,13	144,3	155,9

Mrk.	Angew. Substanz	In Petroläther unlöslich			In Petroläther-Aethergemisch löslich Säurezahl
		g	%	Säure-zahl	
Hellgelb Mrk. "WW"	1,236	0,031	2,51	205,6	159,0
Gelb Mrk. "K"	1,092	0,023	2,11	203,2	167,1
Gelb Mrk. "W"	1,254	0,027	2,15	192,7	152,3
Dunkelgelb Mrk. "T"	1,094	0,035	3,20	176,8	174,9
Braun Mrk. "H"	1,189	0,015	1,26	210,1	167,6
Dunkelbraun Mrk. "E"	1,155	0,040	3,46	195,8	163,5
Dunkelbraun Mrk. "D"	1,046	0,050	4,78	168,9	163,2
Dunkelbraun Mrk. "G"	1,057	0,021	1,98	198,5	152,4
Dunkelbraun Mrk. "F"	1,034	0,036	3,48	199,8	152,9
Tiefbraun Mrk. "B"	1,163	0,032	2,75	205,6	166,6

Kolophonium americanum aus der Sammlung des pharmazeutischen Instituts Bern:

Ganzes Stück.

Mrk.	Angew. Subst.	In Petroläther unlöslich			In Petroläther Aethergemisch löslich Säurezahl
		g	%	Säure-zahl	
Hellbraun	1,224	0,076	6,20	169,9	156,5
Mrk. "G"	1,218	0,075	6,16	172,0	157,2
Gelbbraun	1,169	0,048	4,11	175,3	174,4
Mrk. "F"	1,090	0,045	4,13	176,8	173,9
Braun	1,139	0,056	4,91	160,3	173,7
Mrk. "E"	1,080	0,053	4,90	161,6	173,1

Kolophonium americanum von Firma B. Siegfried in Zofingen:

Mrk.	Angew. Substanz	In Petroläther unlöslich			In Petroläther-Aethergemisch löslich Säurezahl
		g	%	Säure-zahl	
Dunkelbraun	1,090	0,050	4,59	168,5	170,5
Mrk. "A"	1,220	0,058	4,75	164,9	172,3
Hellbraun	1,289	0,091	6,28	150,6	165,2
Mrk. "B"	1,382	0,092	6,65	152,2	163,3
Gelbbraun	1,298	0,091	7,01	152,3	159,8
Mrk. "C"	1,105	0,075	6,78	148,6	162,2

Es ist von verschiedenen Autoren die Behauptung aufgestellt worden, daß die Farbe des Kolophoniums zu der Autoxydation, der Petrolätherunlöslichkeit und der Verseifungszahl in Beziehung stehe.

Nach den oben erwähnten Untersuchungen ist das nicht der Fall.

Man kann gar keine Beziehungen konstatieren.

Bestimmung der Petrolätherunlöslichkeit, Säure- und Verseifungszahl bei verschiedenen Kolophoniumsorten.

Zu diesem Versuche wurden nur ganze Stücke, kein pulverisiertes Kolophonium verwendet.

Die erzielten Resultate stellen sich wie folgt:

Amerikanisches Kolophonium von Julius Großmann, Hamburg:

Ganzes Stück.

Mrk.	Angew. Substanz	In Petroläther unlöslich			In Petroläther-Aethergemisch löslich Säurezahl
		g	%	Säure-zahl	
Dunkelgelb Mrk. "J"	1,140	0,042	3,68	133,6	178,4
Rotbraun Mrk. "F. G."	1,006	0,050	4,97	190.6	147,9
Hellgelb Mrk. "W.W."	1,025	0,022	2,14	254,5	156,1
Hellgelb Mrk. "W.G."	1,258	0,044	3,49	127,5	152,6
Dunkelbraun Mrk. "F"	1,034	0,036	3,48	199,8	152,9

Säure- und Verseifungszahl:

Mrk.	I. S. Z.	V. Z. kalt	
		24 Stunden	48 Stunden
Dunkelgelb, Mrk. "J"	176,4	189,1	189,7
Rotbraun, Mrk. "F. G."	168,7	192,1	192,8
Hellgelb, Mrk. "W. W."	165,3	181,4	182,9
Hellgelb, Mrk. "W. G."	163,3	175,9	176,5
Dunkelbraun, Mrk. "F."	164,3	181,8	185,3

Französisches Kolophonium von Julius Großmann, Hamburg:

Mrk.	Angew. Substanz	In Petroläther unlöslich			In Petroläther-Aethergemisch löslich Säurezahl
		g	%	Säure-zahl	
Hellgelb, Mrk. "K."	1,071	0,011	1,02	235,5	161,5
Hellgelb, Mrk. "W. W."	1,095	Kein Niederschlag			168,2
Hellgelb, Mrk. "W. G."	1,021	Kein Niederschlag			172,8

Säure- und Verseifungszahl:

Mrk.	I. S. Z.	V. Z. kalt	
		24 Stunden	48 Stunden
Hellgelb, Mrk. "K."	171,5	179,1	179,9
Hellgelb, Mrk. "W. W."	170,1	171,2	171,4
Hellgelb, Mrk. "W. G."	174,5	176,1	177,2

Französisches Kolophonium von B. Siegfried in Zofingen:

Mrk.	Angew. Substanz	In Petroläther unlöslich			In Petroläther-Aethergemisch löslich Säurezahl
		g	%	Säure-zahl	
Hellgelb	1,149	Kein Niederschlag			168,3
Mrk. Rot	1,527	0,027	1,77	193,8	166,0

Säure- und Verseifungszahl:

Mrk.	I. S. Z.	V. Z. kalt	
		24 Stunden	48 Stunden
Hellgelb	168,4	168,6	168,6
Mrk. "Rot"	169,1	172,9	172,9

Bei diesem Versuche wurde die Verseifungszahl sowohl auf kaltem als auch auf heißem Wege bestimmt. Auf diese Weise ließ sich feststellen, wie sich die Substanz bei der kalten und bei der heißen Verseifung verhält und wie lange und wie hoch die Verseifungszahlen steigen.

Zur Bestimmung der Verseifungszahl heiß wurde 1 g Kolophonium in 10 cm^3 neutralem Alkohol gelöst, mit 25 cm^3 alkoholischer ½-N.-Kalilauge versetzt und auf dem Wasserbade am Rückflußkühler 10 Minuten, 30 Minuten und 1 Stunde lang gekocht. Nach Erkalten wurde die Lösung mit wässriger ½-N.-Salzsäure zurücktitriert.

Als Indikator diente Phenolphthalein.

Die Resultate waren folgende:

Kochzeit	10 Minuten	30 Minuten	1 Stunde
Kolophonium americ. Großmann, Mrk. "J."	213,4	213,4	213,4
Kolophonium franz. Großmann, Mrk. "W. G."	182,6	183,2	182,6

Die Resultate lassen erkennen, daß man bei der heißen Verseifung etwas höhere Werte bekommt als bei der kalten Verseifung, daß es aber gleichgültig ist, wie lange das Harz mit der Lauge erhitzt wird.

Reaktionen.

Da folgende Reaktionen im Verlauf der Arbeit wiederholt werden, sei die Ausführung derselben an dieser Stelle kurz besprochen:

I. Die Kupferacetatreaktion.

Diese Methode beruht auf der Reaktion zwischen Harzsäure und Kupferacetat, wobei ein blaugrüner, in Petroläther löslicher Körper entsteht.

Etwa 0,10 g Harz werden mit 10 cm³ Petroläther und der filtrierte petrolätherlösliche Anteil mit gleicher Menge 1‰ wässriger Kupferacetatlösung geschüttelt.

Nach Klärung beider Schichten entsteht evtl. eine blaugrüne Petroalätherschicht.

II. Liebermannsche Cholestolreaktion.

Eine kleine Menge, ca. 0,02 g, Harz wird in 3 cm³ Essigsäure-Anhydrid gelöst und unter Kühlung 5—8 Tropfen konzentrierte Schwefelsäure zugesetzt.

Man stellt die hierbei nacheinander eintretenden Farben fest.

In einer Porzellanschale ist die Beobachtung sehr leicht.

III. Machsche Reaktion.

0,003 g Substanz, 3 cm³ konzentrierte Salzsäure und 1 cm³ Eisenchloridlösung werden in einer Porzellanschale eingedampft, der Rückstand mit wenig Wasser ausgewaschen und die Farbe des Rückstandes bestimmt.

IV. Hirschsohnsche Reaktion.

0,002 g Substanz werden auf einem Uhrglas mit 1—2 Tropfen eines Gemisches von 9 Teilen Trichloressigsäure und 1 Teil konzentrierter Salzsäure versetzt. — Man bestimmt die dabei nacheinander entstehenden Farbenübergänge innerhalb 24 Stunden.

I. Kupferacetatreaktion: Französisches und amerikanisches Kolophonium geben beide die gleiche Reaktion.

Es entsteht eine blaugrüne Petrolätherschicht.

II. Liebermannsche Reaktion:

Französisches Kolophonium: Färbung: Rot, violett, grünlich-gelbbraun, braun.

Amerikanisches Kolophonium: Färbung: Rot, bläulich, violett, grünlich-gelbbraun, braun.

III. Machsche Reaktion:

Französisches Kolophonium: Färbung: Gelbrot, violett, schmutzig-grünlich.

Amerikanisches Kolophonium: Färbung: Gelbrot, bläulich, violett, schmutzig-grünlich.

IV. Hirschsohnsche Reaktion:

Französisches Kolophonium: Färbung: Hellgrün, dunkelgrün, grünlichrot, schmutzig-grünlich, braun.

Amerikanisches Kolophonium: Färbung: Dieselben Farben.

Das Verhalten der Roh-Abietinsäure des Kolophoniums Luftsauerstoff gegenüber wurde nun ebenfalls untersucht.

Die Säure wurde in folgender Weise aus dem Kolophonium gewonnen:

Ein Stück hellgelbes amerikanisches Kolophonium aus der Sammlung des pharmazeutischen Instituts wurde in Aether gelöst und die Lösung filtriert.

Diese Lösung wurde so oft mit 1%-Sodalösung in einem Scheidetrichter ausgeschüttelt, bis von der Sodalösung keine Harzsäure mehr aufgenommen wurde.

Beim Schütteln mit Soda muß man sehr vorsichtig sein, weil bei starkem Schütteln leicht eine Emulgierung eintritt und die beiden Schichten dann sehr schwer zu trennen sind. Nach vollständiger Klärung beider Schichten wurde die untere wässrige Schicht in eine Porzellanschale abgelassen und auf dem Dampfbade bei niedriger Temperatur erhitzt, um den letzten Aether zu verjagen. Nach Abkühlen und Filtrieren wurde die Flüssigkeit in verdünnte Salzsäure gegossen.

Die Harzsäure fiel in weißen Flocken aus und wurde auf einem Saugtrichter rasch gesammelt und sorgfältig so lange mit destilliertem Wasser ausgewaschen, bis eine Probe mit Silbernitrat negativ verlief.

Die Harzsäure wurde dann auf porösem Tonteller bei Zimmertemperatur und schließlich im Exsikkator getrocknet.

Diese rein weiße und fein gepulverte Abietinsäure wurde nun sofort in eine weithalsige Flasche gebracht und durch Einwirkung von Luft der Oxydation unterworfen, und zwar genau so wie bei dem Kolophonium.

Die Resultate der Versuche sind in folgender Tabelle angeführt:

Datum	Angew. Substanz	In Petroläther unlöslich			In Petroläther-Aethergemisch löslich
		g	%	Säurezahl	Säurezahl
9. 5., 9 Uhr	1,000	0,021	2,10	347,3	137,6
12. 5., 9 „	1,000	0,025	2,50	356,0	135,2
15. 5., 9 „	1,000	0,028	2,80	360,7	133,8
19. 5., 9 „	1,000	0,033	3,30	357,0	135,6
22. 5., 9 „	1,000	0,031	3,10	361,9	131,9
25. 5., 9 „	1,000	0,039	3,90	388,3	132,3
30. 5., 9 „	1,000	0,043	4,30	410,8	130,5
4. 6., 9 „	1,000	0,042	4,20	417,8	128,7
9. 6., 9 „	1,000	0,052	5,20	422,3	131,0
14. 6., 9 „	1,000	0,052	5,20	420,7	130,1

Säure- und Verseifungszahl:

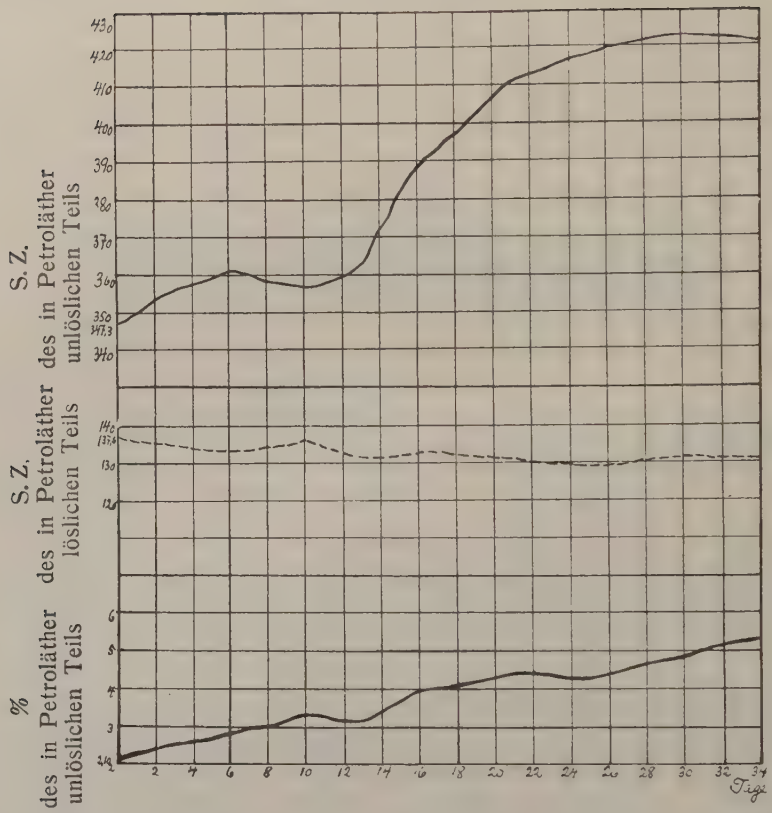
	S. Z. I.	V. Z. kalt	E. Z.
Frisch gepulvert	181,2	199,8	18,6
Nach 34 Tagen mit Luft geschüttelt	177,5	209,2	31,7

Bei dem Steigrohrversuche stieg das Quecksilber, wie beim amerikanischen Kolophonium, anfangs schneller, und zwar am ersten Tag 7 mm, am zweiten 3 mm und am dritten Tag, 1,5 mm, also insgesamt 11,5 mm. Später wurde keine weitere Steigung beobachtet.

Die Resultate zeigen, daß auch die Abietinsäure autoxydabel ist. Die Neigung, Sauerstoff zu absorbieren, ist jedoch nicht so groß wie bei dem entsprechenden amerikanischen Kolophonium. Das Kolophonium enthält also offenbar katalytisch wirkende Substanzen, die die Sauerstoffübertragung fördern.

Die Kurve zeigt nun zur Evidenz, daß es in der Tat nur die in Petroläther unlöslichen Anteile sind, welche eine steigende Säurezahl, also steigende Autoxydation zeigen, während der in Aether-Petroläther lösliche Anteil die unveränderte Harzsäure ist, deren Säurezahl konstant bleibt.

Tabelle III.



Veränderungen, die die Roh-Abietinsäure erleidet, wenn sie 34 Tage in gepulvertem Zustande mit Luft geschüttelt wird.

Reaktionen.

I. Kupferreaktion:
Es entsteht eine blaugrüne Petrolätherschicht.

II. Liebermannsche Reaktion:
Färbung: Rot, bläulich-violett, grünlich-braun, braun.

III. Machsche Reaktion:
Färbung: Gelbrot, violett, schmutzig-grün.

IV. Hirschsohnsche Reaktion:
Färbung: Hellgrün, dunkelgrün, schmutzig-rot.

Von dem Verhalten der Pimarsäure dem Luftsauerstoff gegenüber.

Die Pimarsäure wurde aus hellgelbem französischen Kolophonium von B. Siegfried durch Ausschüttelungen mit Sodalösung in gleicher Weise wie bei Abietinsäure hergestellt.

Nach mehrmaligen Umkristallisationen aus Methylalkohol erhielt ich die Pimarsäure in weißen Krusten.

Diese Säure wurde gepulvert in eine weithalsige Flasche gebracht, mit Luft geschüttelt und mit Petroläther behandelt, wie oben bei Abietinsäure und Kolophonium. Die Resultate waren folgende:

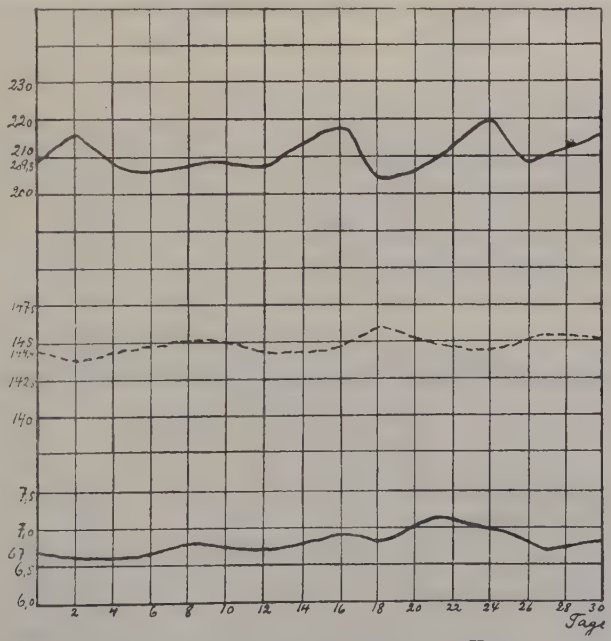
Datum	Angew. Substanz	In Petroläther unlöslich			In Petroläther-Aethergemisch löslich
		g	%	Säure-zahl	Säurezahl
8. 10. 28, 9 Uhr	1,000	0,067	6,7	209,3	144,4
10. 10. 28, 9 „	1,000	0,066	6,6	215,8	143,6
13. 10. 28, 9 „	1,000	0,066	6,6	206,1	144,8
17. 10. 28, 9 „	1,000	0,068	6,8	208,2	145,3
20. 10. 28, 9 „	1,000	0,067	6,7	207,0	144,0
24. 10. 28, 9 „	1,000	0,069	6,9	218,1	144,8
26. 10. 28, 9 „	1,000	0,068	6,8	203,5	146,1
29. 10. 28, 9 „	1,000	0,071	7,1	209,0	145,0
1. 11. 28, 9 „	1,000	0,069	6,9	220,1	144,1
3. 11. 28, 9 „	1,000	0,067	6,7	208,6	145,6
7. 11. 28, 9 „	1,000	0,068	6,8	215,8	145,1

Säure- und Verseifungszahl:

	S. Z. I.	V. Z. kalt	E. Z.
Frisch gepulvert	168,5	168,9	0,4
Nach 30 Tagen mit Luft geschüttelt	167,4	169,1	1,7

Der Steigrohrversuch verlief negativ.

Tabelle IV.



Veränderungen, die die Pimarsäure erleidet, wenn sie 30 Tage in gepulvertem Zustande mit Luft geschüttelt wird.

Die Pimarsäure ist praktisch nicht autoxydabel.

Reaktionen.

I. Kupferreaktion:

Färbung: Es entsteht eine blaugrüne Petrolätherschicht.

II. Liebermannsche Reaktion:

Färbung: Rot, violett, grünlich-braun, braun.

III. Machsche Reaktion:

Färbung: Gelbrot, violett, schmutzig-grün.

IV. Hirschsohnsche Reaktion:

Färbung: Hellgrün, dunkelgrün, schmutzig-rot.

Vergleichende Untersuchungen über Kolophonium, das längere Zeit in fein gepulvertem Zustande beiseite gestellt wurde; im einen Falle im Licht, im andern Falle gegen Licht geschützt.

Die ursprünglich rein weiße Abietinsäure nimmt nach einiger Zeit einen gelben Ton an.

Es wäre von besonderem Interesse, zu konstatieren, ob der Luftsauerstoff allein diese Veränderungen verursacht, oder ob das Licht auch seine Einwirkung geltend macht.

Zu diesem Zweck wurde ein genügendes Quantum Kolophonium fein gepulvert und ein Teil ins Dunkle gestellt, der andere dem Licht ausgesetzt.

Nach 9 Monaten wurde sowohl die Säure- und Verseifungszahl als auch die Petrolätherunlöslichkeit bestimmt, und es ergaben sich folgende Zahlen:

Marke:	S. Z. I.		V. Z. 1. kalt	
	Im Licht	Im Dunkeln	Im Licht	Im Dunkeln
Französisches Kolophonium B. Siegfried, Marke „Hellgelb“	167,8	168,1	168,3	168,9
Amerikanisches Kolophonium Großmann, Marke „7“	173,8	173,4	190,3	189,5
Amerikanisches Kolophonium Großmann, Marke „W. W.“	164,0	165,1	189,7	186,6
Französisches Kolophonium Großmann, Marke „K.“	169,5	170,4	177,5	177,6

Petrolätherunlöslichkeit.

Marke	Im Licht in Petroläther unlöslich			Im Dunkeln in Petroläther unlöslich		
	abgew.	g	%	abgew.	g	%
Amerikan. Kolophonium Großmann Marke „7“	1,002	0,263	26,24	1,028	0,216	21,01
Amerikan. Kolophonium Großmann Marke „W. W.“	1,005	0,218	21,70	1,006	0,189	18,78
Französ. Kolophonium Großmann Marke „K.“	1,000	0,142	14,20	1,001	0,130	12,99

Diese Resultate zeigen, daß die Säure- und Verseifungszahlen wenig voneinander abweichen, doch sind die Verseifungszahlen bei dem im Licht stehenden amerikanischen Kolophonium etwas höher als bei dem im Dunkeln stehenden. Einen deutlichen Unterschied finden wir dagegen in der Petrolätherunlöslichkeit. Wir sehen, daß die dem Licht ausgesetzten Kolophoniumsorten mehr in Petroläther Unlösliches liefern.

Es ist somit festgestellt, daß das Licht die Autoxydation beeinflußt.

Die Resultate lassen weiter erkennen, daß nach 9 Monaten die Petrolätherunlöslichkeit ganz beträchtlich zugenommen hat und daß nach längerer Zeit besonders amerikanisches Kolophonium in Petroläther wahrscheinlich vollkommen unlöslich wird.

Resen, Bitterstoff und ätherisches Oel.

Nachdem die ätherische Lösung des amerikanischen Kolophoniums durch Ausschüttelung mit Sodalösung vollständig erschöpft war, wurde diese Lösung mehrmals mit destilliertem Wasser gewaschen und dann der Aether auf dem Dampfbade abgezogen.

Es hinterblieb im Kolben eine aromatisch riechende zähflüssige Masse, welche durch Destilation mit Wasserdampf vom ätherischen Oel befreit wurde. Nach dieser Destillation, die mehrere Wochen in Anspruch nahm, verblieb eine schmierige dunkelgelbe, fast braune Masse zurück. Trotz aller Versuche war es ganz unmöglich, den Körper in fester Form zu erhalten, derselbe blieb immer braun und weich, selbst nach langem Aufenthalt im Trockenschrank und Exsikkator.

Die Ausbeute an Resen betrug ca. 6 g oder 4,8% des angewandten Kolophoniums.

Der Körper wurde in einen Rundkolben gebracht und mit dem Steigrohr verbunden, zeigte aber selbst nach längerer Zeit keine Aenderung, und das Resultat war somit negativ. Die Hauptmenge des ätherischen Oels ging bei der oben erwähnten Destillation am ersten Tage über und bildete nach Ausziehen mit Aether und Aussalzen eine hellgelbe, fast farblose Flüssigkeit von charakteristischem Terpentinölgeruch. Die Ausbeute war sehr gering und betrug höchstens ½% des angewandten Kolophoniums.

Nach der Destillation blieb über der schmierigen Harzmasse eine gelbbraune Flüssigkeit. Diese wurde filtriert eingedampft und zur Kristallisation gestellt. Aber selbst nach längerer Zeit konnten keine Kristalle erhalten werden.

Die konzentrierte Flüssigkeit zeigte einen stark bitteren Geschmack und gab die für Bitterstoffe charakteristischen Reaktionen (s. S. 19).

Aus der ätherischen Lösung des französischen Kolophoniums, die nach Ausschüttelung mit Sodalösung von sauren Bestandteilen vollständig befreit war, wurde, wie oben, Resen, Bitterstoff und ätherisches Oel gewonnen.

Das Resen fiel auch hier schmierig aus und konnte nicht in festem Zustande erhalten werden.

Das ätherische Oel war etwas heller, fast farblos, und gab anscheinend eine größere Ausbeute.

Bitterstoff und ätherisches Oel kamen in so geringer Menge vor, daß Steigrohrversuche nicht angestellt werden konnten.

Aus vorstehenden Untersuchungen ergibt sich folgendes: Das amerikanische und französische Kolophonium enthält zwei verschiedene Säuren bzw. Säuregruppen, ersteres die Abietinsäure, letzteres die Pimarsäure, außerdem Resen, Bitterstoff und ätherisches Oel, deren Anwesenheit festgestellt wurde.

Die verschiedenen Autoxydationsversuche haben gezeigt, daß das amerikanische Kolophonium und die Abietinsäure in fein gepulvertem Zustande sehr unbeständig sind und begierig Sauerstoff aus der Luft absorbieren.

Bemerkenswert ist auch, daß man bei amerikanischem Kolophonium immer einen petrolätherunlöslichen Anteil erhält, und ebenso eine Verseifungszahl.

Französisches Kolophonium und die Primärsäure dagegen sind selbst in fein gepulvertem Zustande sehr beständig und scheinen im allgemeinen nicht autoxydabel zu sein, wie man denn auch gewöhnlich keinen in Petroläther unlöslichen Anteil und auch keine Verseifungszahl erhält.

Weiter scheint es immer beim Kolophonium ein bestimmtes Verhältnis zu sein zwischen dem petrolätherunlöslichen Anteil, der Verseifungszahl und der Neigung, Sauerstoff zu absorbieren.

Es sind anscheinend die Autoxydationsprodukte, die den Petroläther-Niederschlag und die Verseifungszahl bedingen.

Bezüglich des französischen Kolophoniums haben wir ja gesehen, daß die einzelnen Sorten, die eine kleine Verseifungszahl aufweisen, auch einen kleinen in Petroläther unlöslichen Anteil geben und wahrscheinlich auch nur wenig autoxydabel sind.

Vesterberg hat gezeigt, daß das französische Kolophonium, neben der von ihm gewonnenen „Dextropimarsäure", auch in kleinen Mengen eine andere Säure, „Laevopimarsäure", enthält. Er fand, daß diese Säure in vielen Beziehungen der Abietinsäure nahesteht.

So kann man wohl daran denken, daß diese „Laevopimarsäure" die kleinen Veränderungen beim französischen Kolophonium verursacht, und daß diese Säure in französischem Kolophonium entweder fehlt oder in kleinen und wechselnden Mengen vorhanden ist.

Die verschiedenen französischen Kolophoniums, die gar keine oder sehr wenig „Laevopimarsäure" enthalten, geben also keine Verseifungszahl und keinen Niederschlag in Petroläther, und sind diese auch nicht oder sehr wenig autoxydabel.

Was übrigens die sauren Anteile des französischen Kolophoniums anbelangt, so behaupte Dupont[1]) sogar, daß außer der isomeren Dextro- und Laevopimarsäure auch Abietinsäure, α- und β-Sapinsäure, α-Pimarabietinsäure, α- und β-Sapinabietinsäure darin enthalten sind.

Diese letzteren Säuren, die also sekundär entstanden sind, gehen nach dem Verfasser bei Erhitzen (130°) oder durch Behandlung mit Säuren zum größten Teil in Abietinsäure über.

In Galipot hat Dupont Dextropimarsäure, Laevopimarsäure, α- und β-Sapinsäure gefunden.

Für die Identität des Kolophoniums gibt es jetzt auch gute Farbenreaktionen.

Obwohl Verfälschungen bei Kolophonium sehr selten in Betracht kommen, weil es einen billigen Preis hat, und daher selbst oft zur Verfälschung benutzt wird, kommen nur mechanische Verunreinigungen in Frage.

So ermöglichen demnach die Bestimmungen von Säure- und Verseifungszahlen, der Petrolätherniederschlag sowie die Farbenreaktionen eine gute Wertbestimmung des Kolophoniums.

Unter Bezugnahme auf voranstehendes ist für pharmazeutische Zwecke französisches Kolphonium zu empfehlen, nicht nur der Beständigkeit wegen, sondern auch, weil es ein helleres und überhaupt schöneres Aussehen hat.

[1]) Dupont, Encyclopédies de chimie industrielle 1924, S. 418.

Mastix

Einleitung

Mastix ist das Harz verschiedener Arten der Gattung Pistacia, besonders Pistacia Lentiscus, welche zu der Familie Anacardiaceen gehört.

Das Wort ist nach Tschirch vom Griechischen μαστίζειν = **kauen** abgeleitet. Der Name erinnert also an die Benutzung der Kaumittel.

Im ganzen Orient wird Mastix gekaut und zur Verbesserung des Atems und zur Stärkung des Zahnfleisches verwendet. Der Mastix soll nach Ansicht der Orientalen die Zähne gesund und weiß erhalten, das Zahnfleisch kräftigen und vor Skorbut schützen.

Nach Flückiger[1]) ist die Mastix-Pistacie ein ästiges immergrünes Bäumchen oder ein kräftiger Strauch bis 5 Meter hoch, der sich überall im Mittelmeergebiet, besonders in Italien, findet und dessen Gebüsche unter dem Namen die Macchien (Maquis) bekannt sind. Diese Form, deren Verbreitungsgebiet von Marokko bis nach den Kanarischen Inseln, Süd-Spanien, Portugal und Griechenland reicht, wird nur selten baumförmig. Sie dient allgemein als Brennmaterial und wird nicht zur Mastixgewinnung herangezogen.

Der levantinische Mastix, der für uns in Betracht kommt, ist gegen Frost ziemlich empfindlich, zieht wärmere Standorte vor und stammt von Pistacia Lentiscus L. var. γ Chia D. C.

Auf der Insel Chios[2]) hat sich infolge sehr alter Kultur, die wahrscheinlich bis Jahrtausende vor Christi Geburt zurückreicht, eine besondere Kulturvarietät entwickelt, die sich von der schmalblättrigen Urform durch etwas breitere Blätter und baumförmigen Wuchs unterscheidet. Von dieser Varietät werden die männlichen Bäume zur Harzgewinnung herangezogen.

Das Harz ist in schizogenen Sekretgängen der Rinde enthalten, aus denen es nach Einschnitten ausfließt.

Der Querschnitt[3]) durch die Rinde von Pistacia Lentiscus zeigt vom Cambium nach außen an Mächtigkeit zunehmende schizogene Harzgänge, welche von unbestimmter Länge sind und in einfachen oder doppelten Radialreihen im Siebteil des Phlaembündels aufsteigen und sogar im Blattstiel vorhanden sind.

Das Holz enthält kein Harz.

Die Harzgewinnung auf Chios erfolgt nur im Süden und Südwesten der Insel. Nach Buondelmonti[4]) heißen die 21 Dörfer, deren Einwohner dieses Geschäft betreiben, Mastichochoria; die bedeutendsten sind Kalamuthi, Nenita und das hoch gelegene St. Giorgios.

Die Gesamtproduktion von Chios[5]) war im Jahre 1925 ca. 200 000 kg Mastix.

Der Export von Chios betrug 1920 170 000 kg.

Echter Mastix kommt über Triest, Marseille und London in den europäischen Handel.

---

1) Flückiger, Pharmacognosie des Pflanzenreiches, Berlin 1891.
2) Vgl. Tschirch, Handbuch der Pharmakognosie, Leipzig 1925, Bd. III, S. 1139.
3) Vgl. Tschirch, Angewandte Pflanzenanatomie I., S. 496, Fig. 586.
4) Buondelmonti, Liber insularum Archipelagi 1824, 111.
5) Tschirch, Handbuch der Pharmakognosie, Leipzig, 19, Bd. III, S. 1139.

Heutzutage ist der pharmazeutische Bedarf gering, sehr viel aber wird Mastix als Kaumittel, zu Lacken und Firnissen verwendet. Im Mittelalter dagegen war der medizinische Verbrauch so beträchtlich, daß z. B. Valerius Cordus [1]) eine Menge Rezepte angibt, welche Mastix erforderten.

Die mittelalterliche Pharmazie stellte auch durch trockene Destillation des Harzes ein Ol. Masticis dar.

In der Medizin wurde Mastix früher [2]) gegen Diarrhöe, Katarrhe, Gonorrhöe, äußerlich gegen Gicht, Rheuma und als Räuchermittel gebraucht. Heute verwendet man Mastix in kolloidaler Lösung unter dem Namen Mastisol.

Die Mastixgewinnung erfolgt in der Weise, daß die Einwohner Mitte Juni in die Rinde der Stämme und Aeste von unten bis oben an zahlreichen Stellen Kreuz- und Ringelschnitte machen. Aus den Einschnitten fließt der klare, aromatische Saft in wenigen Stunden vollständig aus und erstarrt bald zu einem kugeligen, walzenrunden oder birnförmigen Harzkörper. Nach 15 bis 20 Tagen sind diese „Harzbalsamtropfen" hart geworden und werden sorgfältig mit einer Zange oder einem Messer von der Rinde abgelöst und in kleinen, mit Papier oder Baumwollzeug ausgelegten Körbchen gesammelt. An den Zweigen schwitzen auch von selbst Tränen von vorzüglicher Reinheit aus.

Das herabfließende Harz wird von Steinplatten, die man unter die Bäume legt, aufgefangen. Was dazwischen auf die Erde fällt, bildet das mehr oder weniger verunreinigte Harz und wird als geringere Sorte betrachtet.

Die Einsammlung nimmt zwei Monate in Anspruch. Ein Baum liefert bis 5 kg Mastix [3]).

Die schönste Mastixsorte hat nur durchsichtige Körner von etwa 1 cm Durchmesser. Der vollkommen frische Mastix ist schwach grünlich infolge eines geringen Chlorophyllgehaltes, verliert aber bald diese Farbe und nimmt nach längerer Zeit einen trüben gelblichen Ton an. Die geringeren Sorten sind von vornherein mehr gelblich und mit Staub und Pflanzentrümmern verunreinigt.

Unter der Lupe betrachtet zeigt Mastix eine von Sprüngen durchzogene Oberfläche, welche Sprünge facettenartig vereinigt sind. Die Facetten sind nach Wiesner [4]) als Abdrücke der Cuticula zu betrachten.

Aehnliche Harze liefern:

Pistacia Terebinthus,
Pistacia Khinjuk,
Pistacia Cabulica,

im Handel unter den Namen: römischer, Bombai- und ostindischer Mastix bekannt.

Die Mastixkörner sind spröde und brechen muschelig. Im Munde gekaut, wird Mastix weich und zähe, im Gegensatz zu Sandarak, welcher bricht.

Von Sandarak unterscheidet er sich schon durch die Form der Körner und durch die Löslichkeit. Mastix ist leicht löslich in Terpentinöl, sowie auch in 60prozentiger Chloralhydratlösung. Sandarak ist schwer löslich. Auch in Benzin ist Mastix löslicher als Sandarak.

Tschirch und Reutter [5]) stellten fest, daß Mastix in Chloroform völlig löslich, in Alkohol dagegen nur zu ⅔ löslich ist, während Ammoniak in der alkoholischen Mastixlösung einen Niederschlag erzeugt.

---

1) Valerius Cordus, Dispensatorium.
2) Dragendorff, Die Heilpflanzen, Stuttgart 1898, S. 396.
3) Olivier, Voyage dans l'empire othoman 1801, Bd. II, S. 132.
4) Wiesner, Rohstoffe des Pflanzenreiches 1900, S. 242.
5) Tschirch und Reutter, Archiv der Pharmacie 1904, S. 105.

Hirschsohn [1]), der sich eingehender mit den Löslichkeitsverhältnissen verschiedener Harze beschäftigt, fand, daß Sandarak in Chloroform sehr wenig löslich war, in Alkohol völlig löslich, und daß Ammoniak mit der alkoholischen Lösung des Harzes eine klare Mischung gab.

Zu den weiteren Unterscheidungsmerkmalen zwischen Mastix und Sandarak gehören die Säure- und Verseifungszahlen.

K. Dieterich fand für Pistacia Mastix S. Z. 44,8—65,99 und schlägt vor 40—70, und für Sandarak 130—160.

Den sauren Charakter des Mastix stellte bereits Bouillon-Lagrange [2]) fest, indem er die Rötung von Lakmus durch die alkoholische Lösung des Harzes beobachtete. Er deutete diese Erscheinung nicht auf das Vorhandensein einer Säure, sondern hielt sie für eine Eigentümlichkeit der Harze im allgemeinen.

Die Menge der sauren Bestandteile im Mastix wurde später auf titrimetrischem Wege als „Säurezahl" bestimmt und die Bestimmung der Säurezahl sowohl als diejenige von Verseifungs- und Esterzahl zur Beurteilung der Droge empfohlen.

Williams [3]) fand bei einer Analyse des Mastix:

Säurezahl	50,04—56,00
Verseifungszahl	73,04—79,10
Esterzahl	23,00—23,10
Asche	0,21— 0,14%
Wasser	0,97— 1,46%

Schmidt und Erban [4]) fanden:

Säurezahl	64,0
Verseifungszahl	93,0
Esterzahl	29,0

Kremel [5]) bestimmte zur weiteren Charakterisierung des Mastix die Säurezahl, und zwar in folgender Weise:

1 g Mastix wurde in Alkohol gelöst und mit einigen Tropfen Phenolphthalein versetzt, dann direkt mit ½ N. alkoholischer Kalilauge titriert. Er fand die Säurezahl zu 61,80—70,90. Eine Verseifungszahl und Esterzahl stellte er nicht fest.

Dietrich schlägt in seinem Buch „Analyse der Harze" vor, daß man die Säurezahl in folgender Weise bestimmen soll:

1 g Mastix übergießt man mit 50 cm^3 Benzin (spez. Gew. 0,700) und 20 cm^3 alkoholischer ½ N. Kalilauge und stellt die Mischung in wohlverschlossener Glasstöpselflasche 24 Stunden lang beiseite; darauf titriert man ohne Zusatz von Wasser mit ½ N. H_2SO_4 und einigen Tropfen Phenolphthalein als Indikator zurück.

Bei dieser Methode erhielt Dieterich folgende Zahlen:

	I	II	III	IV
Mastix electa	44,8	46,2	44,8	47,6
Mastix naturale	51,8	53,2	53,2	53,2
Mastix Bombay	109,2	109,2	103,89	103,89
„ „	137,6	139,89		
Türkischer Mastix	90,56	90,26		

1) Hirschsohn, Beiträge zur Chemie der wichtigsten Gummiharze etc. Archiv der Pharmacie 1877, S. 11, 62.

2) Bouillon-Lagrange, Analyses de Chemie, Bd. II, S. 76.

3) Williams, Pharmazeutische Centralhalle, 1889, S. 150.

4) Aus K. Dieterich, Analyse der Harze.

5) Kremel. Notizen zur Prüfung der Arzneimittel 1889 und Jahresbericht der Pharmacie 1886.

Aus obigen Zahlen geht hervor, daß Türkischer Mastix und speziell Bombay-Mastix sich vom gewöhnlichen levantinischen Mastix unterscheidet durch die höhere Säurezahl.

Dieterich stellte weiter fest, daß Mastix in Alkohol fast völlig löslich ist, ebenso auch in Aether, Chloroform, Benzol, Schwefelkohlenstoff und ätherischen Oelen etc.

Schmidt und Erban[1]) fanden, daß die Löslichkeit des Mastix von der Qualität abhängt. Sie bezeichnen den Mastix als vollständig löslich in Aether, Amylalkohol, Benzol; teilweise löslich in Alkohol, Methylalkohol, Eisessig und Aceton; unlöslich in Petroläther.

Hirschsohn[2]) dagegen fand Mastix in Petroläther teilweise löslich und gab -- zwar bei verschiedenen Siedepunkten des Petroläthers – folgende variable Zahlen an:

	Siedepunkt 40° C	Siedepunkt 60° C	Siedepunkt 80° C
Mastix	50,96%	71,56%	75,86%
„	51,89%	—	—
„	38,49%	—	—
Bombay-Mastix	12,5 %	—	12,45%

Hirschsohn beobachtete weiter, daß die Löslichkeit verschiedener Sorten von Mastix ungleich ist. Von 7 untersuchten Sorten lösten sich 2 vollständig und klar in Alkohol, 5 Sorten lösten sich nur trübe und teilweise.

Nach Flückiger werden Mastix in reichlicher Menge von Nelkenöl, Terpentinöl und Amylalkohol aufgenommen, weniger von den Kohlenwasserstoffen des Petroleums und noch weniger von Eisessig.

In warmem Aceton löst sich Mastix vollständig, fällt aber bei der Abkühlung zum größten Teil wieder aus.

Tschirch und Reutter[3]) fanden Mastix in Chloroform, Essigäther, Aether, Xylol, Benzol, Toluol und Chloralhydrat 80% vollständig löslich, in Methylalkohol, Aethylalkohol, Schwefelkohlenstoff und Terpentinöl teilweise löslich. In Petroläther, Aceton und Amylalkohol bezeichnen sie den Mastix als fast ganz löslich.

Sie beobachteten weiter, daß eine alkoholische Bleiacetatlösung in der alkoholischen Harzlösung zuerst eine Trübung und nach und nach einen weißen Niederschlag bewirkte.

Die Säure- und Verseifungszahl wurde nach der von Dieterich angegebenen Methode bestimmt und gaben folgende Konstanten:

Verseifungszahl	82,32
— Säurezahl	59,09
Esterzahl	23,23

Hlasiwetz[4]) rechnet Mastix zu den „Terpenharzen". Er kommt zu demselben Resultat wie Fahrion, Rose und Liebig, die die Harzsäuren als Oxydationsprodukte der Terpene auffassen und die nach der Gleichung

$$2\ C_{10}H_{16} + 3\ O = C_{20}H_{30}O_2 + H_2O$$

gebildet werden.

1) Monatshefte für Chemie VII. S. 655 (1886).
2) Hirschsohn, Archiv der Pharmacie, 1878, S. 514, und 1877, S. 481.
3) Tschirch und Reutter, Archiv der Pharmacie 1904, S. 105.
4) Hlasiwetz, Liebigs Annalen, 1867, S. 312.

Bisher hatte man die Bestandteile des Mastix als α-, β- und γ-Harz usw. bezeichnet.

Diese Einteilung bezog sich meistenteils auf die verschiedene Löslichkeit der Harze in Alkohol von verschiedener Stärke. Bei Mastix unterschied man demgemäß:

Alphaharz in Weingeist löslich und

Betaharz in Weingeist unlöslich.

Das in Alkohol unlösliche und dadurch abscheidbare Harz „Betaharz" wird nach Matthews [1]) Masticin genannt und soll namentlich der elastische, fadenziehende Teil des Harzes sein.

Johnston[2]) der sich eingehend mit der Untersuchung verschiedener Harze beschäftigt, fand, daß der in Alkohol unlösliche Anteil des Mastix weich, zäh und elastisch ist und Seidenglanz besitzt. Die Analyse gab folgende Werte:

	Gefunden		
C	82,61%	C	83,63%
H	11,01%	H	10,80%
O	6,38%	O	5,57%

Nach Johnston besteht Mastix aus einem in Alkohol löslichen Teil, welcher Säurecharakter besitzt und dem die Formel $C_{40}H_{62}O_4$ zukommt.

Er beobachtete, daß dieser in Alkohol lösliche Teil beim längeren Stehen in einer Temperatur von 150° C neben anderen Veränderungen auch Sauerstoff aufnimmt und teilweise in zwei Harze übergeht, von denen das sauerstoffärmere $C_{40}H_{64}O_6$ leicht, das sauerstoffreichere $C_{40}H_{60}O_{10}$ aber sehr wenig in Alkohol löslich war. Johnston stellte auch Blei- und Silbersalze des Alphaharzes dar.

Schroetter[3]) untersuchte angesuchten käuflichen Mastix und fand bei der Analyse:

C	78,91%
H	10,42%
O	10,67%

Die interessanten Untersuchungen von E. Reichardt[4]) beschränken sich in erster Linie auf die Veränderungen, welche Mastix durch das Alter erleidet.

Er sagt: „Veranlassung zu der Aufnahme neuer Untersuchungen gab jedoch das Verhalten des Mastix gegenüber den optischen Gläsern, also namentlich Bleiglas, wo dieses Harz häufig als Kitt der Flächen benützt wird. Vollständig in Benzin lösliches Harz zeigt sich gegen solches Glas indifferent, dagegen werden langsam die Oberflächen angegriffen, wenn man alten Mastix verwendet, und ferner zeigt es ebenso fortschreitend, daß das früher in Benzin lösliche Harz diese Löslichkeit allmählich verliert.

Reichardt [4]) analysiert eine Reihe Mastixsorten, welche mit denjenigen von Schroetter und Johnston sehr gut übereinstimmen. Der Autor ermittelte für die Handelsware die Zusammensetzung $C_{10}H_{16}O$ und fügte hinzu, daß „Schwankungen im Wasserstoff beobachtet wurden'.

---

1) Matthews in Gmelius Handbuch der theoret. Chemie, Bd. II, S. 1250—64.

2) Johnston, Philosophical Transactions of the Society of London 1839, S. 120. — Gmelius Handbuch der Chemie, IV. Anh. B. IV. S. 1826.

3) Schroetter; Poggend. Annalen 59. S. 68.

4) Reichardt, Archiv der Pharmacie, 1888, S. 154.

Reichardt stellte weiter fest, daß die Menge der in Benzin löslichen Teile bei dem alten und neuen Mastix sehr verschieden war.

Benzin löst von dem alten bestäubten Mastix nur 66%, von dem neuen Mastix 90%. Der in Benzin unlösliche Teil löst sich leicht in starkem Alkohol.

Der in Benzin lösliche Teil des alten Mastix ergab bei der Untersuchung:

C 78,30 — 78,19%
H 10,72 — 10,78%
O 10,98 — 11,03%

Die Untersuchungen des in Benzin löslichen Teiles des neuen Mastix ergaben:

C 78,00 — 78,00%
H 10,25 — 10,30%
O 11,75 — 11,70%

Der in Benzin unlösliche, in Alkohol lösliche Teil des Mastix ergab folgende Analysen:

Altes Harz: Die alkoholische Lösung wurde verdunstet und der Rückstand längere Zeit, zuletzt bei 120 Grad C. getrocknet.

C 61,82%
H 7,76%

Neues Harz:

C 65,82 — 65,65%
H 8,29 — 8,39%

Die spirituose Lösung beider Harzreste reagierte nach Reichardt sauer, während das Harz selbst ohne wesentliche saure Reaktion war.

Er sagt weiter: Die Erklärung der Vorgänge, um ein Betaharz zu bilden, liegt danach einfach in der Oxydation des ursprünglichen frischen Harzes. Die Einwirkung bei dem Lagern des Mastix hatte 33% bis zu $C_{10}H_{15}O_4$ oxydiert, während im frischen Harz erst 10% bis zu $C_{10}H_{15}O_3$ oxydiert waren.

Die Zusammensetzung des Mastixharzes führte zu den Formeln: $C_{10}H_{15}O$, $C_{10}H_{16}O$ und $C_{10}H_{17}O$; es kann daher, sagte der Verfasser, einfache Aufnahme von Sauerstoff stattgefunden haben oder gleichzeitige Oxydation von H:

$$C_{10}H_{17}O + 3\ O = C_{19}H_{15}O_3 + H^2O \text{ usw.}“$$

Die Veränderungen des Mastixharzes lassen sich also nach Reichardt sehr leicht auf Einwirkung der Luft zurückführen und zeigen, daß die Harze wie die ätherischen Oele rasch oxydierbar sind.

Tschirch und Reutter[1]) erwähnten bei ihrer eingehenden Untersuchung des Mastix und zur Isolierung der Harzsäuren das von Tschirch und seinen Schülern mit Erfolg benutzte Verfahren. Es ist dies das sukzessive Ausschütteln der ätherischen Harzlösung mit wässeriger Kalihydrat-, Ammoncarbonat- und Sodalösung, jeweils solange, bis die Alkalilösungen keine Harzsäure mehr aufnehmen.

Die erhaltene Rohsäure wurde in Alkohol gelöst und durch konzentrierte alkoholische Bleiacetatlösung in verschiedene Alpha- und Betasäuren zerlegt.

Die ätherische Lösung, welche nach Entfernung der sauren Bestandteile, ätherisches Oel, Bitterstoff und Resen enthält, wurde zur Isolierung dieser Bestandteile weiter verarbeitet.

---

[1]) Tschirch und Reutter, Archiv der Pharmacie 1904. S. 105.

Die in dieser Weise gewonnene α- und β-Masticinsäure, α- und β-Masticonsäure, Bitterstoff und α- und β-Masticoresen gelang es nicht, kristallisierbar zu erhalten. Die kristallisierbare, durch Bleiacetat fällbare Masticolsäure kristallisierte aus heißem Alkohol in schönen, langen, weißen Nadeln, schmolz bei 201° und war wie die anderen Säuren optisch inaktiv.

Sie fanden Masticolsäure, α-Masticinsäure, α- und β-Masticonsäure und α- und β-Masticoresen vollständig und leicht löslich in Petroläther. Weiter beobachteten sie, daß der durch Bleiacetat erzeugte gelbweise Niederschlag von Masticolsäure einen Stich ins Rötliche zeigte und daß diese rötliche Färbung während des Stehens zugenommen hatte. Ebenso daß die ätherische Harzlösung mit der Zeit rotbraun geworden war.

Nach Tschirch und Reutter hat Mastix folgende Zusammensetzung:

1. Freie Harzsäuren:	
a) In Ammoncarbonat lösliche Harzsäuren:	
α-Masticinsäure durch Bleiacetat fällbar,	
β-Masticinsäure durch Bleiacetat nicht fällbar beide isomer — $C_{23}H_{36}O_4$	4,0%
b) In Soda lösliche Harzsäuren:	
β-Masticonsäure — $C_{32}H_{48}O_4$ durch Bleiacetat nicht fällbar	18,0%
Masticolsäure kristallisiert — $C_{23}H_{36}O_4$ durch Bleiacetat fällbar	0,5%
α-Masticonsäure amorph. $C_{32}H_{48}O_4$	20,0%
2. Resene:	
α-Masticoresen $C_{35}H_{56}O_4$ in Alkohol löslich	30,0%
β-Masticoresen $C_{35}H_{56}O_4$ in Alkohol unlöslich	20,0%
3. Aetherisches Oel:	2,0%
4. Bitterstoff, Verunreinigungen, Verlust etc.	5,5%
	100,0%

In der Literatur sind über das ätherische Oel des Mastix nicht viele Angaben zu finden.

Schimmel & Co.[1]) in Leipzig destilliert aus Mastix 2% ätherisches Oel. Das Oel ist rechtsdrehend, farblos, riecht kräftig balsamisch und siedet bei 155° bis 160°. Es entspricht der Formel $C_{10}H_{16}$, hat ein spezifisches Gewicht von 0,858 — 0,868 und bildet mit verdünnten Säuren sehr leicht Terpinhydrat.

Tschirch und Reutter[2]) destillieren aus Mastix ca. 2% ätherisches Oel. Sie bezeichnen das Oel als hellgelb mit etwas kampherartigem Geruch.

Mit Anisöl gemischt wird Mastixöl im Orient zur Bereitung des Mastix-Branntweins benutzt[3]).

Weingeistige Flüssigkeiten, die man mit Mastix schüttelt, sind als Getränke in Griechenland und Kleinasien unter dem Namen „Raky" oder „Mastiki" seit langer Zeit beliebt[4]).

1) Bericht von Schimmel & Co. April 1893. S. 64.
2) Tschirch und Reutter, Archiv der Pharmacie 1904. S. 105.
3) Bericht von Schimmel & Co. Pharm. Centralhalle 1893. S. 242.
4) Palladius XI, 14. S. 626 der im Anhang genannten Ausgabe; Behandlung des Weines mit Masticum und Myrrhe.

Eigene Untersuchungen.

Das Rohmaterial.

Zur Untersuchung lag mir folgendes Material vor: zwei ältere Proben von Mastix, die aus der Sammlung des Instituts herrührten und die ich Herrn Prof. Tschirch verdanke. Diese Harze, die schon längere Zeit in der Sammlung gelegen hatten, waren gelblich und undurchsichtig geworden und reichlich bestäubt.

Die anderen Sorten Mastix waren von B. Siegfried in Zofingen, Julius Großmann in Hamburg, W. Lindener in Hamburg und Caesar Loretz in Halle als beste, frische Ware bezogen worden und bestanden aus durchsichtigen, blaßglänzenden, mehr oder weniger rundlichen, meist erbsengroßen, blaßzitronengelben, weißlich bestäubten Körnern.

Der Bruch war scharfkantig, die Bruchflächen muschelig, glasartig, durchsichtig.

Die Körner waren hart, spröde und leicht zerreiblich. Sie erweichten beim Kauen zu einer zähen, wachsartigen Masse von schwach bitterem Geschmack.

Beim Erwärmen erweicht das frische Harz bei ca. 100 Grad und schmilzt bei 108 Grad und infolge des Gehaltes an ätherischem Oel entwickelte sich ein eigentümlicher, balsamischer, an Terpentin erinnernder Geruch.

Weiter zeigte es sich, daß frische Mastixkörner beim Kauen etwas weicher waren als die alten gelagerten, ebenso, daß altes Harz einen höheren Schmelzpunkt aufweist; und zwar erweicht altes Harz aus der Sammlung erst bei 109 Grad und schmilzt bei 127 Grad.

Auf Platinblech erhitzt verbrannte Mastix mit rußender Flamme und hinterließ nur eine Spur von Rückstand.

Ueber das Verhalten des Mastix gegen verschiedene Lösungsmittel finden sich in der Literatur mehrere, zum Teil nicht übereinstimmende Angaben. Dies veranlaßte uns, Mastix gegen einige Lösungsmittel zu prüfen.

Die Resultate sind mit den Angaben früherer Autoren in folgender Tabelle anschaulich gemacht: Siehe Tabelle Seite 47.

In Aether ist Mastix leicht und fast ganz löslich. Ein minimaler Teil des Mastix ist in Aether ganz unlöslich. Um dieses Verhältnis genauer zu konstatieren, wurde von Zeit zu Zeit der Aether vom ungelösten Rückstand abgegossen und neuer wieder zugesetzt.

Die Unlöslichkeit bei den verschiedenen Sorten geht aus folgender Tabelle hervor:

Sammlungsmaterial	Unlöslich	Untersuchungsmaterial	Unlöslich
		Mastix electa Caesar Loretz	2,20%
Harz Mrk. „A.“	12,33%	Mastix chios, Tränenware Jul. Großmann	1,50%
Harz Mrk. „B.“	5,10%	Mastix elect. alb. B. Siegfried	1,40%
		Mastix naturel B. Siegfried	0,52%

Löslichkeitstabelle des Mastix:

Untersuchungen von:	Wasser	Chloroform	Aether	Eisessig	Petroläther	Aceton	Xylol	Benzol	Toluol	Aethyl-Alkohol	Methyl-Alkohol	Terpentinöl	Amyl-Alkohol
Dieterich		f. v. l.	v. l.		unlöslich	f. l.		f. v. l.		tw. l.	tw. l.	tw. l.	l.
Schmidt und Erban			v. l.		unlösl. u. l. je nach Qualität	tw. l.		v. l.		tw. l.	tw. l.		v. l.
Flückiger						v. l. in Wärme				z. g. T. l.	z. g. T. l.	v. l.	v. l.
Sacc			v. l.		v. l.	l.		l.			l.	v. l.	
Hirschsohn		v. l.	v. l.							z. T. l.			
Reichardt								v. l.					
L. Reutter	unlöslich	v. l.	v. l.		f. ganz löslich	f. ganz löslich	v. l.	v. l.	v. l.	zu ⅔ löslich	zu ⅔ löslich	tw. l.	f. ganz löslich
Steenseth	f. ganz unlöslich	v. l.	f. ganz löslich	v. l.	zu ¾ löslich	z. g. T. l.	f. ganz löslich	v. l.	f. ganz löslich	z. g. T. l.	z. g. T. l.	z. g. T. l.	f. v. l.

f. = fast, v. = völlig, l. = löslich, z. T. = zum Teil, tw. = teilweise, g. = groß.

Der in Aether unlösliche Teil des Mastix bildet ein weißes bis graugelbes, sandartiges Pulver, in allen gewöhnlichen Lösungsmitteln ganz unlöslich.

Eine Lösung von Mastix in Aether 80%, in Benzol 70%, in Eisessig 70% und in Chloroform 65% bildet dunkelgelbliche sehr dicke Flüssigkeiten.

Wurde Mastix mit Wasser gekocht und die Flüssigkeit konzentriert, so zeigt sie sich sehr bitter und reagiert neutral. Nach Eindampfen hinterblieb ein braungelber Rückstand, der in Wasser und Aether leicht löslich war. Kristalle konnten nicht erhalten werden.

Die konzentrierte wässerige Lösung zeigte folgende für Bitterstoffe typische Reaktionen:

mit Bleiacetat eine hellgelbe Fällung,
mit Eisenchlorid eine graugelbe Fällung,
mit Gerbsäure eine gelbbraune Fällung.

In Petroläther war Mastix mehr oder weniger unlöslich. Die Unlöslichkeit wurde in gleicher Weise wie oben beim Aether festgestellt, indem wir nach längerem Schütteln von Zeit zu Zeit den Petroläther abgossen und neuen zufügten. Die Resultate waren folgende:

Untersuchungsmaterial	Unlöslich	Untersuchungsmaterial	Unlöslich
Harz Mrk. „A."	48,30%	Mastix electa Caesar Loretz	28,0 %
Harz Mrk. „B."	62,5 %	Mastix chios, Tränenware Jul. Großmann	21,0 %
		Mastix elect. alb. B. Siegfried	19,0 %
		Mastix naturel B. Siegfried	39,09%

Wir sehen, daß älterer, gelagerter Mastix in Aether sowie in Petroläther schwerer löslich ist als frische Mastixsorten.

Es liegt daher nahe, zu vermuten, daß auch Mastix mit der Zeit durch den Luftsauerstoff oxydiert wird. Ehe wir die Autoxydationsversuche vornehmen, wird die Säure- und Verseifungszahl bestimmt und zwar in folgender Weise:

Etwa 1 g Mastix wurde in 10 cm^3 Aether, 10 cm^3 neutralem Alkohol und 50 cm^3 Benzin (spez. Gew. 0,700) gelöst und mit 30 cm^3 $^1/_{10}$ N. alkoholischer Kalilauge versetzt.

Dann titriert man ohne Wasserzusatz mit $^1/_{10}$ N. Salzsäure sofort zurück. Die Anzahl der verbrauchten cm^3 Kalilauge mit 5,61 multipliziert, ergibt auf 1 g berechnet die Säurezahl.

Zur Bestimmung der Verseifungszahl wurde etwa 1 g Mastix in 10 cm^3 Aether, 10 cm^3 neutralem Alkohol und 50 cm^3 Benzin (spez. Gew. 0,700) gelöst und mit 30 cm^3 $^1/_{10}$ N. alkoholischer Kalilauge versetzt, dann auf dem Wasserbade am Rückflußkühler eine halbe Stunde gekocht. Nach dem Erkalten wurde die Lösung mit wässeriger $^1/_{10}$ N. Salzsäure zurücktitriert.

Als Indikator diente Phenolphthalein.
(Thymolblau gibt auch einen guten Farbenumschlag.)

Die Resultate waren folgende:

Marke	S. Z. I.	V. Z. heiß ½ Std.	E. Z.
Sammlungsmaterial „A."	72,1	92,6	20,5
„ „B."	73,8	96,5	22,7
W. Lindener „Chios" „Tränenware"	54,9	69,8	14,9
B. Siegfried „naturel"	54,8	75,2	20,4
B. Siegfried electa alba	68,4	86,8	18,4
Caesar Loretz	62,5	83,1	20,6
Großmann	58,6	79,8	21,2

Verhalten des Mastix dem Luftsauerstoff gegenüber.

Ein genügendes Quantum Mastix von der Firma W. Lindener, Hamburg, wurde fein gepulvert, in einer weithalsigen Flasche mit Luft geschüttelt und mit Petroläther behandelt in gleicher Weise wie beim Kolophonium (s. S. 20).

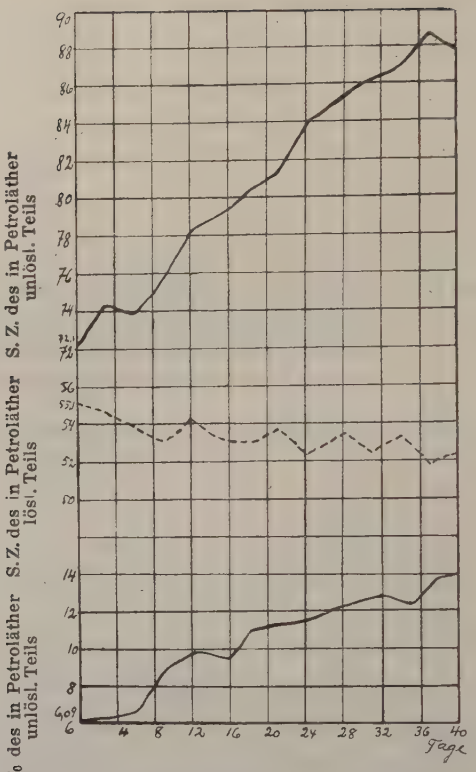
Die Resultate waren folgende:

Datum	Angew. Subst.	Unlöslich in Aether	In Petroläther unlöslich			In Petroläther Aethergem. löslich
			g	%	S. Z. I.	S. Z. I.
16. II. 28. 9 Uhr	1,165	0,028 = 1,137	0,071	6,09	72,1	55,1
19. II. . . .	1,055	0,030 = 1,025	0,066	6,26	74,2	54,6
22. II. . . .	1,083	0,032 = 1,051	0,072	6,65	73,8	53,9
25. II. . . .	1,059	0,030 = 1,029	0,092	8,69	75,3	53,0
28. II. . . .	1,135	0,041 = 1,094	0,110	9,69	78,1	54,1
3. III. . .	1,035	0,035 = 1,000	0,096	9,27	78,8	53,2
6. III. . .	1,050	0,038 = 1,012	0,115	10,95	80,2	52,9
9. III. . .	1,924	0,032 = 0,892	0,102	11,04	81,8	53,6
12. III. . .	1,045	0,040 = 1,005	0,119	11,39	83,7	52,3
16. III. . .	1,052	0,042 = 1,010	0,128	12,17	85,5	53,3
19. III. . .	1,038	0,036 = 1,002	0,132	12,72	86,2	52,4
23. III. . .	1,028	0,040 = 0,988	0,125	12,22	86,7	53,1
26. III. . .	1,041	0,038 = 1,003	0,142	13,64	88,5	51,7
30. III. . .	1,052	0,044 = 1,008	0,146	13,88	87,8	52,2

Bei dem Steigrohrversuche stieg das Quecksilber den ersten Tag 4,5 mm, am zweiten 2 mm, am dritten 1 mm und am vierten Tag 1 mm, also insgesamt 8,5 mm.

Säure- und Verseifungszahl:

	S. Z. I.	V. Z. I. kalt	E. Z.
Frisch gepulvert	55,8	67,8	12,0
Nach 40 Tagen mit Luft geschüttelt . . .	54,3	71,7	16,8



Veränderungen, die das Mastix erleidet, wenn es 40 Tage in gepulvertem Zustande mit Luft geschüttelt wird.

Reaktionen.

I. Kupferreaktion: Es entsteht eine blaugrüne Petrolätherschicht.

II. Liebermannsche Reaktion: Färbung: Gelbbraun, rötlich-braun, braun.

III. Machsche Reaktion: Färbung: Gelbrot, violett, grünlich-braun.

IV. Hirschsohnsche Reaktion: Färbung Gelb, rötlich-gelb, grünlich-braun, braun.

Verhalten der Säuren des Mastix dem Luftsauerstoff gegenüber.

Die Mastixsäuren wurden in folgender Weise gewonnen: Eine genügendes Quantum Mastix von W. Lindener, Hamburg, wurde in Aether gelöst und die Lösung filtriert.

Diese Lösung wurde so oft mit 1prozentiger Sodalösung in einem geräumigen Scheidetrichter ausgeschüttelt, bis von der Sodalösung keine Harzsäure mehr aufgenommen wurde.

Es zeigte sich auch hier, wie beim Kolophonium, eine Tendenz zur Emulgierung, die aber zu vermeiden war, wenn die Schüttelung mit Vorsicht gemacht wurde. Nach vollständiger Klärung beider Schichten wurde die untere wässerige

Schicht in eine Porzellanschale abgelassen und auf dem Dampfbade bei niedriger Temperatur erhitzt, um den letzten Aether zu verjagen.

Nach Abkühlen und Filtrieren wurde die Flüssigkeit in verdünnte Essigsäure gegossen.

Dabei schied sich die Säure reichlich in weißen Flocken ab und wurde auf einem Saugtrichter rasch gesammelt und sorgfältig so lange mit destilliertem Wasser ausgewaschen, bis das Waschwasser blaues Lakmuspapier nicht mehr rötete.

Die Harzsäure wurde dann auf ungebrannte Tonteller gebracht bei Zimmertemperatur und schließlich im Exsiccator getrocknet.

Diese rein weiße Säure wurde fein gepulvert und sofort in eine weithalsige Flasche gebracht und durch Einwirkung von Luft der Oxydation unterworfen, und zwar genau so wie beim Mastix.

Bei dem Versuche wurde, wegen der geringen Ausbeute (ca. 13 g) nur 0,3 g genau abgewogen und diese in 10 cm³ Aether gelöst und mit 50 cm³ Petroläther in der früher erwähnten Weise behandelt.

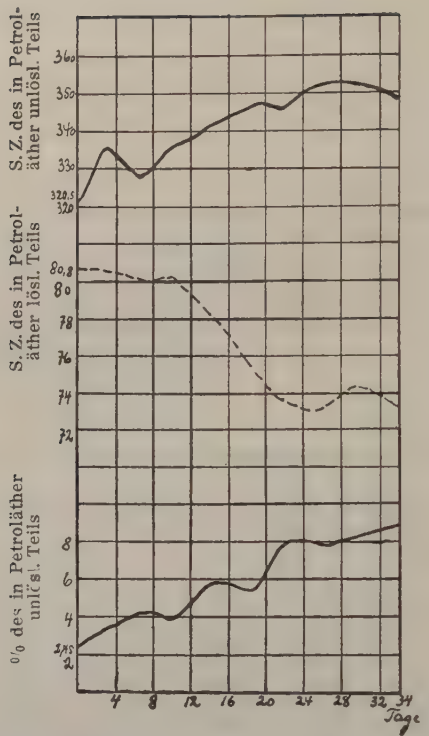
Die Resultate der Versuche sind in folgender Tabelle vereinigt:

Datum	Angew. Subst.	In Aether unlöslich	In Petroläther unlöslich			In Petroläther-Aethergemisch löslich
		g	g	%	Säure-zahl	Säurezahl
13. VI. 9 Uhr	0,316	0,031	0,007	2,45	320,5	80,8
16. VI.	0,306	0,030	0,009	3,26	335,1	80,6
20. VI.	0,315	0,042	0,011	4,03	326,3	79,8
23. VI.	0,310	0,045	0,010	3,77	334,8	80,1
28. VI.	0,308	0,048	0,015	5,77	341,0	77,8
2. VII.	0,313	0,052	0,014	5,36	345,6	75,8
5. VII.	0,301	0,048	0,020	7,90	344,8	73,7
9. VII.	0,305	0,059	0,019	7,72	351,1	72,8
13. VII.	0,310	0,062	0,020	8,06	350,9	74,1
17. VII.	0,302	0,060	0,021	8,67	347,2	73,2

Bei dem Steigrohrversuche stieg das Quecksilber im Verhältnis nur wenig und zwar: am ersten Tage 2 mm, am zweiten 1,5 mm, am dritten Tag 1 mm. Später, selbst nach mehreren Wochen, war keine weitere Steigung zu beobachten, also insgesamt 4,5 mm.

Säure- und Verseifungszahl:

	S. Z. I.	V. Z. I.	E. Z.
Frisch gepulvert	78,6	86,0	7,4
Nach 34 Tagen mit Luft geschüttelt . .	78,5	89,8	11,3



Veränderungen, die die Säuren des Mastix erleiden, wenn sie 34 Tage in gepulvertem Zustande mit Luft geschüttelt werden.

Reaktionen.

I. Kupferreaktion: Es entsteht eine blaugrüne Petrolätherschicht.

II. Liebermannsche Reaktion: Färbung: Gelb, rotbraun, dunkelrot, violettschwarz.

III. Machsche Reaktion: Färbung: Gelbrot, violett, grünlichschwarz.

IV. Hirschsohnsche Reaktion: Färbung: Gelbrot, gelbbraun, grünlichbraun, braun.

Resen, Bitterstoff und ätherisches Oel.

Die ätherische Lösung des Mastix, die durch Ausschüttelung mit Sodalösung vollständig erschöpft war, wurde mit destilliertem Wasser mehrmals gewaschen, um die letzten Spuren der Sodalösung zu entfernen.

Die mit der Zeit braun gewordene ätherische Harzlösung wurde nun auf dem Dampfbade vom Aether befreit.

Nach der Destillation, die mehrere Tage in Anspruch nahm, erhielt ich das ätherische Oel als eine hellgelbe fast farblose Flüssigkeit von balsamischem Geruch.

Die zurückgebliebene klebrige Resenmasse bildet nach Reinigung und vorsichtigem Trocknen einen hellgelben leicht pulverisierten Körper. Die Versuche Resen als Kristalle zu erhalten, waren ohne Erfolg.

Die Ausbeute von Resen war ziemlich groß und betrug ungefähr die Hälfte des angewandten Mastix. Es war leicht löslich in Aether, nur teilweise in Alkohol.

Das fein gepulverte Resen wurde nun mit dem Steigrohr verbunden, zeigte aber selbst nach mehreren Wochen keine Tendenz, Sauerstoff oder Luft zu absorbieren.

Nach der Destillation blieb über der klebrigen Resenmasse eine helle bittere Flüssigkeit zurück.

Diese wurde filtriert, eingedampft und zur Kristallisation gestellt, aber ohne Erfolg. Die konzentrierte wässrige Flüssigkeit gab mit Bleiacetat, Gerbsäure und Eisenchlorid die für Bitterstoffe charakteristischen Reaktionen.

Sandarak

Einleitung

Sandarak ist das getrocknete, freiwillig oder durch Einschnitte in Stamm und Zweige ausfließende Harz verschiedener Arten der Gattung Callitris, besonders Callitris quadrivalvis Ventenat, eines in Nordafrika auf dem Atlas einheimischen mittleren Baumes aus der Familie der Coniferen (Cupressineae).

Der Name der Pflanze „Callitris" leitet sich vom Griechischen τὸκάλλος = Schönheit und τρις (lat. ter) = dreimal ab, während „quadrivalvis" aus quatuor = vier und valvae = Klappen gebildet, auf die Vierklappigkeit der Zapfen hinweist.

Die Abstammung des Sandaraks wurde erst zu Ende des vorigen Jahrhunderts ermittelt, obwohl Callitris schon 1738 von Shaw[1]) als „Cupressus fructu quadrivalvis, foliis ad equiseti instar articulatis" geschildert und abgebildet worden war.

Bezüglich der geschichtlichen Angaben verweise ich auf Flückiger[2]).

Unter dem arabischen Namen „el'Ar'ar" bildet der Sandarakbaum eines der feineren Nutzhölzer des Atlas und der übrigen nordwestafrikanischen Gebirge, wo er noch in den Oasen von Ghat und Djanet als „Tarout" dem Tuaregstamme der Asgar zur Teebereitung dient[2]). Die forstlich gepflegten „Thuya"-bestände in Algerien nehmen eine recht erhebliche Oberfläche ein.

Callitris läßt sich in Europa nur noch in der Mittelmeerzone kultivieren. Ansehnliche Sandarakbäume findet man im botanischen Garten von Genua und im Hanburyschen Garten in Mortola, unweit Mentone. Bei der geringsten Verwundung der Rinde fließt der Harzsaft heraus.

Das Harz ist nach Flückiger durch ätherisches Oel verflüssigt, welches beim Ausfließen rasch verdunstet. Der Austritt erfolgt oft freiwillig; die farblosen Harztropfen erhärten alsbald zu kugeligen, birnförmigen oder stark verlängerten Tränen.

Das Holz enthält kein Harz.

Flückiger[2]) hat die Rinde von Callitris ebenfalls untersucht. Er sagt: „Der Querschnitt durch die Rinde eines 4 cm dicken, vielleicht ein Dutzend Jahre alten Zweiges einer in Mortola stehenden Callitris zeigt die Harzgänge in unregelmäßigen Reihen. Die 3 mm dicke Rinde läßt 4 solcher ringsum laufender Reihen unterscheiden. Die Harzgänge sind von elliptischem Umrisse mit bedeutender tangentialer Streckung; sie entstehen im Parenchym, durch dessen Schichten die zahlreichen, nur einzelligen, geschlossenen Kreise der langen stark verdickten Bastfasern auseinandergehalten werden.

Auf dem Längsschnitte erscheinen die Harzgänge stark verlängert, ohne eigene Wand; sie treten demnach lysigen, durch Verdrängung des Bastparenchyms auf".

Tschirch und A. Balzer[3]), die gutes frisches Material von Callitris quadriavalvis direkt aus Mogador (Marokko) erhielten, haben die Anatomie der Rinde erforscht. Sie untersuchten Sprosse in verschiedenen Altersstadien und

---

1) Catal, plantar. quas in variis Africae et Asiae partibus collegit. Oxoniae 1738.
2) Flückiger, Pharmakognosie des Pflanzenreiches 1891, S. 108.
3) Tschirch und A. Balzer, Archiv der Pharmacie 1896, S. 314.

konstatierten, daß die Sekretgänge schizogener Natur sind, wie bei allen Coniferen.

Was die Entwicklung der Sekretkanäle anbelangt, so beobachteten sie in ganz jungen 2,5 mm dicken Sprossen, bei denen die sekundäre Rinde erst als schwacher Saum gebildet war, nur in der primären Rinde zwei Sekretkanäle. Bei der weiteren Entwicklung des Sprosses vermehrten sich die Kanäle der primären Rinde nur wenig. Bei einem Sproß von etwa 4 mm waren im Umfang vier Kanäle in der primären Rinde zu beobachten.

In der sekundären Rinde sind in diesem Entwicklungsstadium keine oder nur die ersten Anfangsstadien von Sekretbehältern wahrnehmbar.

Im folgenden Stadium erscheint die primäre Rinde gebräunt und bereits partiell durch Borkenbildung abgeworfen.

In der sekundären Rinde, die durch radiale Reihen stark tangential gestreckter, isolierter, nicht zu Bündeln vereinigter, aber anastomosierender Bastfasern ein sehr charakteristisches Aussehen erhält, liegen nunmehr zahlreiche Sekretbehälter. Mit fortschreitender Borkenbildung nimmt die Neubildung der sekundären Rinde und der Sekretbehälter in derselben zu. Die Sekretbehälter der sekundären Rinde haben an Weite zugenommen.

Im Holz und in den Blättchen waren in keinem Stadium Sekretbehälter zu beobachten.

Nach Möller [1]) besteht die junge Innenrinde aus einem Siebteil, dessen Elemente mit Kristallsand vollgepropft sind.

In der Innenrinde entstehen die schizogenen Harzgänge in großer Zahl. Anfangs sind sie kugelig, breiten sich aber später stark in vertikaler Richtung aus.

Die Gewinnung des Sandarakharzes erfolgt entweder durch freiwilligen Austritt des Harzes oder durch Einschnitte in Aeste und Zweige. Im Jahre 1846 bringt Landerer [2]) eine interessante Mitteilung, die der Verfasser von einem griechischen Kaufmann erhielt, der selbst sich in diesen Gegenden mehrere Jahre lang aufgehalten hat, der auch sowohl mit den lokalen Verhältnissen wie mit der Gewinnung von Sandarak vertraut war. Der Bericht des Kaufmanns ist so charakteristisch, daß es mir zweckmäßig scheint, denselben hier wiederzugeben:

„Sucht man von diesen Sandarakbäumen das Harz zu gewinnen, so werden sie mit Sorgfalt gepflegt und jährlich von den dürren Aesten befreit. Im Monat November gräbt man um die Bäume ziemlich tiefe Gruben, damit sich darin das Regenwasser sammeln kann. Im Monat Februar wirft man in diese Gruben Kameldünger, vermengt diesen mit der aufgeworfenen Erde und umgibt damit einige Fuß hoch die Bäume.

Da die Ausschwitzung des Harzes von freien Stücken nur sehr sparsam geschieht, so sendet man Kinder aus, welche man mit einem gabelförmigen eisernen Instrument versieht, um damit die Rinde der Zweige anzuritzen.

Bei kräftigen Bäumen fließt schon sogleich ein dünner heller Saft aus, was gewöhnlich erst nach Wochen und oft nach Monaten erfolgt; derselbe erhärtet an der Luft und wird dann von den Kindern von den Bäumen abgelöst.

Der auf diese Weise gesammelte Sandarak wird auf Haufen geschüttet, noch völlig an der Luft getrocknet und dabei, um das Zusammenkleben zu verhindern, fleißig umgewendet.

---

[1]) Möller, Anatomie der Baumrinden. Berlin 1882. S. 17. S. auch Wiesner, Die Rohstoffe des Pflanzenreiches 1900 I S. 249.

[2]) Landerer, in Buchners Repertorium für die Pharmacie (XCI) XLI, 1846, S. 232.

In solchem Zustande wird er an die fremden Kaufleute verkauft, die ihn sogleich durch Kinder sortieren lassen, die verschiedenen Sorten in Bocksfelle verpacken und zur Versendung nach Livorno, Marseille, Malta und auch Smyrna bereit halten. Um die zweite Sorte, die sich von der ersteren nur durch die Größe der Körner unterscheidet, der ersteren ähnlicher zu machen, schüttet man ganz feines Sandarakpulver in die Bocksfelle, wo die Körner durch den anhängenden weißen Staub gefälliger gemacht werden.

Die schlechteste Sorte, welche aus den mit Baumrinde vermengten Körnern besteht, bleibt in ihrem Vaterlande und wird von den Einwohnern zu mancherlei Zwecken verwendet . . ."

Das Sandarakharz kommt heutzutage fast ausschließlich über Mogador in den Handel, weniger über die anderen marokkanischen Häfen Casablanca und Mazagan.

London, Marseille, Triest und Hamburg bilden die Haupthandelsplätze dieses Harzes.

In der Medizin wird Sandarak heutzutage so gut wie nicht verwendet. — Sehr viel aber zur Herstellung von Firnissen und Lacken.

Als Verfälschungen kommt das Harz von Juniperus comunis und Oxycedrus [1]) in Betracht, ferner Kolophonium und Damarharz [2]).

Was die anderen Sandaraksorten betrifft, so kommen diese so gut wie gar nicht in dem europäischen Handel vor. In Australien ist Callitris quadrivalvis durch sehr nahe verwandte Arten vertreten. Die wichtigsten sind Callitris verrucosa und Callitris calcarata, deren Harz dem marokkanischen Sandarak am nächsten kommt. Nach J. H. Maiden [3]) lösen sich diese beiden Sorten australiches Harz bis auf einen Rückstand von 1,3% in Alkohol zu einer hellgelben Flüssigkeit, aus welcher Petroläther 22% eines vollkommen farblosen, durchsichtigen Harzes auszieht.

Nach Flückiger bildet das australische Harz größere „Tränen" und ist in Weingeist reichlicher löslich.

Die Löslichkeitsverhältnisse untersuchte Hirschsohn [4]) und stellt Unterscheidungsmerkmale fest zwischen Sandarak und Mastix. Nach diesem Autor löst sich Sandarak vollständig in Aether, Alkohol und Aether-Alkoholgemisch. Ammoniak gab mit einer alkoholischen Lösung eine klare Mischung, und unterscheidet sich also hierdurch von Mastix. Bleiacetat bewirkt hier wie beim Kolophonium und Mastix einen voluminösen Niederschlag, der sich beim Kochen nicht löst. Der Petrolätherauszug war farblos und veränderte die Farbe der Jodlösung in Violett ohne Trübung. Nach Hirschsohn löst sich Sandarak in Schwefelsäure und Fröhdes Reagens mit zitronengelber Farbe und die Lösung wird an den Rändern allmählich rosa. Weiter haben die Löslichkeitsversuche mit Petroläther gezeigt, daß es gleichgültig ist, welchen Siedepunkt der verwendete Petroläther besitzt. Hirschsohn stellte folgende Unterscheidungsmerkmale zwischen Mastix und Sandarak fest: Sandarak löst sich vollständig in Alkohol, und diese Lösung gibt mit Ammoniak eine klare Mischung. Sandarak ist in Chloroform wenig löslich. Mastix dagegen löst sich nur zum Teil in Alkohol, und Ammoniak bewirkt in dieser Lösung einen Niederschlag, ferner löst sich Mastix vollständig in Chloroform. Dieser Befund wurde auch von Tschirch und Reuter [5]) bestätigt.

---

1) Martius, Grundriß der Pharmakognosie d. Pflanzenreiches 1832. S. 365.
2) Vgl. Henriques, Chemische Revue VI, 1899. S. 200.
3) J. H. Maiden. Amerik. Journ. Pharm. April 1895. S. 214.
4) Hirschsohn, Archiv der Pharmacie 1877, S. 62.
5) Tschirch und Reutter, Archiv der Pharmacie 1904, S. 105.

Flückiger [1]) fand Sandarak in heißem absolutem Alkohol, Aether, Amylalkohol und Aceton leicht löslich, viel weniger leicht und nur teilweise löst sich das Harz in Chloroform und ätherischen Oelen, unlöslich ist es in den niedrig siedenden Kohlenwasserstoffen des Petroleums und in Benzol.

Tschirch und Balzer [2]) fanden, daß Sandarak in kaltem 96prozentigem Alkohol vollständig löslich war, ferner in Aether, Amylalkohol und Aceton und ätherischem Kümmelöl.

Sie bezeichnen das Harz als sehr wenig löslich in Benzol, Toluol, Xylol, Chloroform und Petroläther. Ein verschiedener Siedepunkt des letzteren hatte, wie auch Hirschsohn sagt, keinen Einfluß.

In konzentrierter Schwefelsäure löst sich Sandarak mit kirschroter Farbe, welche Lösung, in Wasser gegossen, violette Blättchen ausfallen läßt. Weiter beobachteten sie, daß Sandarak ganz klar und schneller löslich war in einprozentiger Kalilauge als in halbprozentiger. Diese Lösung fluorisiert stark und ist die Farbe des einfallenden Lichtkegels bläulich. Je konzentrierter nun die Kalilauge wird, um so unlöslicher wird das Harz. Wird die alkalische Lösung mit stärkerer Kalilauge versetzt, so fällt eine braune Seife aus.

K. Dieterich [3]) stellte seine Löslichkeitsversuche nach zwei verschiedenen Methoden an:

a) 10 g Harz bringt er in eine Schleichersche Filterhülse und zieht dann während 5 Minuten im Soxhlet-Apparat aus.

b) 10 g Harz kocht er mit 50 g Lösungsmittel während einer Stunde am Rückflußkühler, filtriert vom Ungelösten ab und wäscht mit 100 cm³ des Lösungsmittels nach. Die Resultate waren:

Lösungsmittel	Unlöslicher Rückstand in % bei	
	Methode a.	Methode b.
Terpentinöl	82,04	73,62
Chloroform: 1. Versuch	85,35	68,28
2. Versuch	84,12	67,43
Tetrachlorkohlenstoff	77,98	79,00

Dieterich fand Sandarak vollständig löslich in Alkohol, Amylalkohol, Aether und ebenso beim Erwärmen in Aceton und Amylacetat, ferner in Spiköl, Rosmarinöl und Cajeputöl, in Lavendelöl nur zum Teil löslich.

Nach Tschirch und Wolff [4]) löst sich Sandarak in Alkohol, Aceton und Amylalkohol vollständig, in Methylalkohol, Terpentinöl, Petroläther, Benzol, Toluol, Xylol und Schwefelkohlenstoff nur teilweise. Sie beobachteten ferner, daß eine filtrierte konzentrierte ätherische Lösung des Harzes (1 : 3) auf weiteren Zusatz von Aether einen Niederschlag erzeugt, der sich nur teilweise wieder löst.

Stickel [5]) fand Sandarak löslich in Ricinusöl; er beobachtete weiter, daß selbst geringe Mengen eines anderen fetten Oeles diese harzauflösende Wirkung des Ricinusöls aufhebt.

Alle bisherigen Angaben stimmen bezüglich der vollständigen Löslichkeit des Sandaraks in Alhohol überein.

1) Flückiger, Pharmakognosie des Pflanzenreiches 1891, S. 109.
2) Tschirch und A. Balzer, Archiv der Pharmacie 1896, S. 293.
3) K. Dieterisch, Analyse der Harze 1900. S. 171.
4) Tschirch und Wolff, Diss. Bern 1906. S. 32.
5) Stickel, Pharmaceutisches Centralblatt 1837. S. 45.

Giese [1]) dagegen untersuchte Sandarak und fand, daß das Harz sich in warmem, starkem Alkohol bis auf $^1/_5$ Rückstand löse. Dieser Rückstand, der ein grauweißes, sprödes, zerreibliches Pulver bildete, wurde Sandaracin genannt, und der Autor gibt ihm die Formel $C_{40}H_{10}O_6$. Nach der Pharmacopoea borussica[2]) ist das Sandaracin in Wasser und Alkohol unlöslich, in Aether dagegen vollständig löslich. Aus letzterer Lösung wird es durch Weingeist in weißen Flocken gefällt, welche auch in Terpentinöl löslich sind.

Nach Unverdorben [3]) besteht Sandarak aus drei verschiedenen Harzen, die sämtlich sauren Charakter besitzen und mit Metalloxyden in Wasser, Alkohol und Aether unlösliche Verbindungen geben. Er bezeichnet die drei Harze als Alpha-, Beta- und Gammaharz und erklärt Gieses Sandaracin für ein Gemisch von Beta- und Gammaharz.

Spätere Forscher haben, wie auch Tschirch und A. Balzer [4]) das Sandaracin nicht auffinden können.

Den sauren Charakter des Sandarak stellte schon Bouillon-La Grange [5]) fest. Er konstatierte, daß die Lösung von Sandarak sauer reagiert und die alkoholische Lösung Lakmus rötet.

Kremel [6]) hat auch hier wie beim anderen Harze die Säurezahl eingeführt. Er beobachtete bei Sandarak, daß bei Zusatz von ⅓ N. Kalilauge ein Niederschlag entstand, indem die Kalisalze in Alkohol schwer löslich waren. Durch Wasserzusatz brachte er dieselben jedoch wieder in Lösung. Eine Verseifungszahl konnte er aber nicht finden. Als Säurezahl fand der Autor 144,2.

Schmidt und Erban [7]) geben 140,0 an.

Bis jetzt hatte man die Säurezahl direkt bestimmt, d. h. man titrierte die Harzlösung mit ½ N. Kalilauge bis zur bleibenden Rotfärbung.

K. Dieterich [8]) schlägt vor, die Säurezahl indirekt zu bestimmen, weil man bei direkter Titration niedrigere und nicht so gut übereinstimmende Zahlen erhält.

Er gibt folgende Bestimmungsmethode an:

1 g Sandarak übergießt man mit 20 cm³ alkoholischer ½ N. Kalilauge und 50 cm³ Petrolbenzin (spez. Gew. 0,700) und läßt 24 Stunden wohlverschlossen stehen. Nach Verlauf dieser Zeit titriert man ohne Wasserzusatz mit ½ N. Schwefelsäure zurück.

Nach Dieterich löst sich in dieser Weise das Harz gleichzeitig, die Harzsäuren werden quantitativ gebunden und der Umschlag von rot in gelb ist weit genauer zu konstatieren, als bei der direkten Titration.

Dieterich erhielt folgende Zahlen:

Säurezahl	166,03—169,83
Verseifungszahl	239,62—251,43
Esterzahl	73,59— 81,60

Tschirch und Wolff [9]) bestimmten die Säure- und Verseifungszahl und zwar in folgender Weise:

---

1) Giese, Scherers Journ. d. Chemie Bd. 9, S. 536.
2) Pharmac. boruss. 1830. 2. Aufl.
3) Unverdorben, Schweiggers Journ. (1839), Bd. 60, S. 82.
4) Tschirch und A. Balzer, Archiv der Pharmacie 1896, S. 293.
5) Bouillon-Langrange, Analyses de Chemie LI, p. 76. Vgl. auch Tschirch, Die Harze und die Harzbehälter. S. 33.
6) Kremel, Jahresbericht der Pharmacie 1886.
7) Aus K. Dieterich, Analyse der Harze.
8) K. Dieterich, Analyse der Harze.
9) Tschirch und Wolff, Diss. Bern 1906, S. 32.

1 g Sandarak wurde in 50 cm³ 95prozentigem Alkohol gelöst, dann zunächst soviel ½ N. Kalilauge zugegeben, bis ein reichlicher Niederschlag sich zeigt. Dieser wurde, wie Kremel es getan, durch Wasserzusatz leicht wieder in Lösung gebracht, und zwar wurden 20 cm³ Wasser hinzugefügt. Dann erst wurde der Rest der alkoholischen ½ N. Kalilauge zugegeben.

Die Säurezahl wurde sowohl direkt als indirekt bestimmt, und ½ N. Kalilauge und ½ N. Schwefelsäure, beide in alkoholischer Lösung verwendet. Folgende Zahlen wurden gefunden:

	Harz v. d. Firma C. Haaf, Bern.	Harz a. d. Sammlung des Instituts.
S. Z. direkt	139,65	144,20
S. Z. indirekt (sofort zurücktitriert)	142,10	149,80
S. Z. indirekt (nach 24 Stunden zurücktitriert)	151,90	156,10

Die Verseifungszahl wurde in gleicher Weise sowohl auf kaltem wie auf heißem Wege bestimmt. Es wurden folgende Zahlen erhalten:

	Harz v. d. Firma C. Haaf, Bern.	Harz a. d. Sammlung des Instituts
V. Z. kalt:		
Nach 24 Std.	162,4	163,8
„ 48 „	161,0	166,6
„ 72 „	163,8	166,6
„ 96 „	165,2	168,0
	163,10 : im Mittel :	166,25
V. Z. heiß:		
Nach 1 Std.	166,6	169,4
„ 2 „	163,8	168,0
„ 3 „	168,0	168,0
„ 4 „	166,6	166,6
	166,25 : im Mittel :	168,00
Das spez. Gewicht zeigt	1,071	1,098

(Durch Schwimmenlassen des Harzes in eingestellten Glycerinlösungen.)

Johnston[1]) hat Sandarak ebenfalls in drei verschiedene A-, B- und C-Harze zerlegt, die alle saure Eigenschaften zeigen.

Das Harz A ($C_{40}H_{31}O_5$) ist nach ihm ein gelblich-weißes Pulver, schwer löslich in Alkohol, mehr in weißem wie in kaltem, schwer schmelzbar und zersetzt sich bei einer Temperatur wenig über dem Schmelzpunkt. Es bildet nur einen geringen Anteil der Droge und wird erhalten, wenn das ursprüngliche Harz mit viel Alkohol behandelt und diese Lösung mit Kalilauge gefällt wird.

Das Harz B ($C_{40}H_{31}O_6$) ist hellgelb, brüchig, bei 212°F. erweichend und reichlich in kaltem Alkohol löslich. Es bildet nach Johnston wenigstens drei Viertel der Droge und bleibt in Lösung, während Harz A und C gefällt werden.

Das Harz C ($C_{40}H_{30}O_6$) ist ein hellgelbes Pulver, das in siedendem Alkohol fast löslich ist und einen hohen Schmelzpunkt besitzt. Es kommt im Sandarak in weit größerer Menge vor als Harz A und wird in reinem Zustand erhalten,

[1]) Johnston, Phil. Trans. 1839. S. 239.

wenn man den durch Kalilauge erhaltenen Niederschlag mit Salzsäure zersetzt und diesen zuerst in Wasser, nachher in Alkohol kocht.

Ueber die Zugehörigkeit des Sandarak zu einer bestimmten Gruppe von Harzen äußert sich Hlasiwetz[1]) in einer von ihm im Jahre 1867 aufgestellten Harzbildungstheorie. Er rechnet Sandarak zu den „Terpenharzen", welche nach ihm aus Terpenen durch langsame Oxydation entstehen.

$$2\ C_{10}H_{16} + 3\ O = C_{20}H_{30}O_2 + H_2O$$

Sommer[2]) und später Hirschsohn[3]) untersuchten den Sandarak auf Umbelliferon, konnten aber dessen Anwesenheit nicht feststellen. Ebenso fand Hirschsohn keine Zimtsäure, Schwefel oder Stickstoff.

Tschirch und A. Balzer[4]) stellten fest, daß Sandarak keinen Ester enthält. Die Sandaracolsäure wurde durch Auflösen des Reinharzes in entsprechender Menge 1prozentiger Kalilauge hergestellt und die Lösung so lange mit KOH in Stücken versetzt, bis keine Abscheidung mehr erfolgte. Die in dieser Weise entstandene Harzkaliverbindung wurde vollständig abtropfen gelassen, abgepreßt, in Wasser gelöst, und die Harzsäure aus der Lösung durch Salzsäure abgeschieden.

Nach Reinigung erhielten sie aus alkoholischen Lösungen die Sandaracolsäure als weißliches kristallinisches Pulver. Diese Säure schmilzt bei 140° und entspricht der Formel $C_{43}H_{61}O_3$ (OCH_3) (OH) (COOH).

Durch Einwirkung starker Salpetersäure fand keine Nitrierung der Sandaracolsäure statt, dagegen wurde hierbei ein Oxydationsprodukt von der Formel $C_{40}H_{42}O_{13}$, sowie Oxylsäure und Pikrinsäure erhalten.

Die zweite Säure, Callitrolsäure genannt, wurde nach der Abscheidung der Sandaracolkaliverbindung in dem Filtrate gefunden. Diese Säure wurde durch Salzsäure in Freiheit gesetzt. Nach vielen erfolglosen Kristallisationsversuchen erhielten sie aus konzentrierter alkoholischer Lösung die Säure in Form schöner farbloser prismatischer Kristalle.

Der Schmelzpunkt lag bei 248°. Nach den Elementaranalysen des dargestellten Kupfersalzes und des Acetylderivates wurde die Formel $C_{64}H_{82}O_5$ (OH) (COOH) aufgestellt.

Die Lösungsverhältnisse dieser beiden reinen Säuren waren dieselben und zwar waren beide in Petroläther unlöslich.

Nach Tschirch und A. Balzer besteht Sandarak aus:

Sandaracolsäure	85,00%
Callitrolsäure	10,00%
Wasser	0,56%
Asche	0,10%
Unreinigkeiten	1,50%
Verlust (inkl. Bitterstoff u. Oel, welche nicht quantitativ bestimmt wurden)	2,84%
	100,00%

Henry[5]) stellte eine Harzkalilösung dar, indem er die alkoholische Lösung des Rohharzes mit alkoholischem Kali versetzte. Aus dieser Harzkalilösung isolierte er zwei Säuren. Die Lösung wurde zu diesem Zweck mit überschüssiger konzentrierter Salzsäure behandelt, um die Säuren in Freiheit zu setzen. Das getrocknete Säuregemisch schüttelt er mit 90% Alkohol, wodurch ein unlöslicher

1) Hlasiwetz in Liebigs Annalen 1867, und Tschirch, Die Harze und Harzbehälter S. 93.
2) Sommer in Gmelius Handbuch d. org. Chem. 1848 —70 IV. 2 (VII) S. 1831.
3) Hirschsohn, Archiv der Pharmacie 1877. S. 11, 62.
4) Tschirch und A. Balzer, Archiv der Pharmacie 1896. S. 296.
5) T. A. Henry, A Chemical Investigation of the Constituents of Sandarac Resins. Diss. London 1901.

Teil sich abscheidet. Aus der alkoholischen Lösung erhielt er nach Reinigung die in Nadeln kristallisierende i-Pimarsäure ($C_{20}H_{30}O_2$) vom Schmelzpunkt 171°. Die zweite Säure, in Alkohol unlöslich, konnte er nicht kristallinisch erhalten, sie entspricht nach Henry der Formel $C_{30}H_{48}O_5$ und wurde nach Tschirch und A. Balzer Callitrolsäure genannt.

Henry untersuchte auch das Harz von Callitris verrucosa, und fand, daß der flüchtige Anteil desselben meistens aus Pinen bestand. Die von ihm isolierten Säuren waren, obwohl in anderen Mengenverhältnissen, doch die gleichen, wie die im afrikanischen Sandarak gefundenen.

Zu den letzten Untersuchungen gehört die Arbeit von Tschirch und Wolff [1]). Sie benutzten zur Gewinnung und Isolierung der verschiedenen Bestandteile des Sandarak das von Tschirch und seinen Schülern mit Erfolg benutzte Verfahren der fraktionierten Ausschüttelungen der Harzsäuren aus der ätherischen Lösung des Harzes. Bei diesen Ausschüttelungen wurde die häufig auftretende Bildung von Emulsionen und festen Abscheidungen beobachtet, was nur unter Anwendung größter Vorsicht beim Durchschütteln der ätherischen Harzlösung zu umgehen war. Die an Ammoncarbonat gehende Sandaracinsäure betrug 2,3% des Harzes und wurde nicht kristallinisch erhalten, zeigt keinen exakten Schmelzpunkt (186—188°). Ihr kommt die Formel $C_{22}H_{34}O_3$ zu.

Während also die Ausschüttelungen mit Ammoncarbonatlösung nur wenig Ausbeute lieferten, konnte dagegen durch solche, die darauf mit 1prozentiger Natriumcarbonatlösung ausgeführt wurden, der ganze Restanteil der Harzsäuren erhalten werden.

Durch Zusatz einer konzentrierten alkoholischen Bleiacetatlösung wurde dann diese Rohsäure in zwei verschiedene Säuren zerlegt, von denen die Sandaracinolsäure, den Hauptbestandteil bildende Säure, ein in Alkohol und in überschüssiger Bleiacetatlösung unlösliches Bleisalz bildet.

Alle Versuche, diese Säure kristallinisch zu erhalten, waren erfolglos. Die gereinigte und getrocknete Säure bildet ein schwach gelblich-weißes, äußerst feines, sich wie Talcum anfühlendes Pulver. Nach der Elementaranalyse wurde dieser Sandaracinolsäure die Formel $C_{24}H_{36}O_3$ gegeben.

Die andere Säure, Sandaracopimarsäure genannt, die in überschüssiger Bleiacetatlösung ein lösliches Bleisalz bildet, kommt nur in geringer Menge vor, kristallisiert aber aus einer Mischung von Aethyl- und Methylalkohol in Büscheln von 1—2 cm langen, farblosen Nadeln und schmilzt bei 170°. Sie entspricht der Formel $C_{20}H_{30}O_2$ und ist mit Henrys i-Pimarsäure identisch. Die genannten Autoren stellten weiter das Vorhandensein von Resen (3% des Harzes), Bitterstoff und einem aromatisch riechenden farblosen, ätherischen Oel (1% des Harzes) fest, ferner wurde ein weiterer Körper isoliert, der eine kristallisierte Natriumverbindung bildet. Die freie Säure dieser Verbindung wurde nicht kristallinisch erhalten, und die Autoren glaubten, daß diese freie Säure vielleicht in Beziehungen zu den Anhydriden der Henryschen Callitrolsäure steht, konnten es aber nicht sicher feststellen.

Ueber das ätherische Oel des Sandarakharzes bemerkt Flückiger in seiner Pharmakognosie, daß dasselbe nur in Spuren darin vorkomme und beim Austritt des Harzes zum größten Teil verdunste.

Tschirch und Balzer [2]) erhielten aus 2 kg Sandarakharz durch Wasserdampfdestillation 1 g ätherisches Oel (½‰).

---

1) Tschirch und Wolff, Diss. Bern, 1906.
2) Tschirch und Balzer, Archiv der Pharmacie 1896. S. 311.

Das Oel hat eine bräunliche Farbe und besitzt einen angenehmen kräftig aromatischen, an Tannenduft erinnernden Geruch.

Der Firma H. Haensel[1]) gelang es, 0,26% ätherisches Oel aus Sandarak zu gewinnen.

Tschirch und Wolff[2]) bezeichnen das Oel als angenehm aromatisch riechend und farblos. Die Ausbeute an ätherischem Oel betrug 1⅓% des Sandarakharzes.

Eigene Untersuchungen.

Das Rohmaterial.

Die zur Untersuchung vorliegenden Harze wurden von der Firma Gebr. Blembel, Hamburg und Julius Großmann, Hamburg, als bester frischer Sandarak bezogen.

Ebenso verdanke ich Herrn Prof. Tschirch eine alte Probe aus der Sammlung des Instituts, die wegen der langen Ablagerung dunkelgelb, undurchsichtig und bestäubt geworden war.

Die frische Droge bestand aus ausgesuchten Stücken von verschiedener Größe bis 3 cm Länge und bildete tropfenförmige, länglichrunde, zuweilen cylindrische, stalaktitenähnliche, etwas bestaubte Stücke.

In den schönsten Sorten waren sie durchsichtig und von weingelber Farbe. Die Stücke waren leicht zerbrechlich und zeigten glasglänzenden Bruch. Die Bruchflächen waren scharfkantig, glasartig und muschelig.

Beim Zerkleinern des sehr spröden Harzes wurde ein gelbweißes Pulver erhalten.

Im Munde zerkaut erweicht Sandarak nicht wie Mastix, wird aber pulverig, sandig und schmeckt bitterlich harzig-aromatisch.

Wurde Sandarak mit Wasser gekocht und die Flüssigkeit konzentriert, so zeigte sie sich sehr bitter und reagierte schwach sauer. Nach Eindampfen hinterblieb ein brauner Rückstand, der in Wasser, Aether und Alkohol löslich war. — Kristalle konnten nicht erhalten werden.

Die konzentrierte wässerige Lösung zeigte folgende für Bitterstoffe charakteristische Reaktionen:

Mit Bleiacetat eine grauweiße Fällung,
mit Eisenchlorid eine graugelbe Fällung,
mit Gerbsäure eine stark getrübte Fällung.

Die Droge entwickelt beim Erwärmen einen aromatischen feinen Geruch, erweicht bei 105° und schmilzt unter Aufblähen bei 135°.

Es zeigte sich hier, wie beim Mastix, daß die abgelagerten Sorten etwas höheren Schmelzpunkt hatten und zwar erweicht altes Harz aus der Sammlung erst bei 126° und schmilzt bei 147°.

Bei Erhitzen auf Platinblech verbrannte Sandarak mit rußender Flamme und hinterließ kaum eine Spur von Rückstand.

Sandarak löst sich leicht in Alkohol und die Lösung reagiert schwach sauer und ist von weingelber Farbe.

Ungelöst blieben einige verunreinigende Substanzen wie Sandkörner, Teile des Holzkörpers etc., die im Material eingeschlossen waren.

Zuerst wurde das Verhalten gegen verschiedene Lösungsmitel geprüft.

Die Resultate sind zum Vergleich mit den Angaben früherer Autoren in nachstehender Tabelle zusammengestellt:

---

1) H. Haensel, Jahresbericht der Pharmacie 1903, II. S. 309.
2) Tschirch und Wolff, Diss. Bern 1906. S. 67.

Löslichkeitstabelle des Sandarak.

Untersuchungen von:	Wasser	Aether	Benzol	Toluol	Xylol	Aceton	Chloroform	Aethyl-Alkohol	Methyl-Alkohol	Amyl-Alkohol	Eisessig	Terpentinöl	Petroläther
Flückiger		v. l.	tw. l.			leicht l.	tw. l.	v. l. in Wärme		v. l.			
Hirschsohn		v. l.					w. l.	v. l.					
Dieterich		v. l.				v. l. in Wärme	ca. 75% unlöslich	v. l.		v. l.		ca. 80% unlöslich	
Balzer		v. l.	sehr w. l.	sehr w. l.	sehr w. l.	v. l.	sehr w. l.	v. l.		v. l.			sehr w. l.
Wolff			tw. l.	tw. l.	tw. l.	v. l.		v. l.	tw. l.	v. l.		tw. l.	tw. l.
Steenseth	sehr w. l.	f. v. l.	z. T. l.	tw. l.	w. l.	v. l.	w. l.	v. l.	z. g. T. l.	v. l.	tw. l.	w. l.	sehr w. l.

f = fast, v = vollständig, w = wenig, l = löslich, z. T. = zum Teil, tw. = teilweise, g = groß.

In Petroläther war Sandarak mehr oder weniger unlöslich.

Die Unlöslichkeit wurde in gleicher Weise wie beim Mastix festgestellt, indem wir nach längerem Schütteln von Zeit zu Zeit den Petroläther abgossen und neuen zufügten.

Die Resultate waren folgende:

Marke	In Petroläther unlöslich
Sammlungsmaterial	82,60%
Gebr. Blembel „gut naturell“	72,20%
Julius Großmann „naturell“	71,75%

Eine 60prozentige Sandaraklösung in Alkohol und eine 65prozentige in Aceton bilden dunkelgelbe sehr dicke Flüssigkeiten.

Wir sehen auch hier wie beim Mastix, daß älterer, gelagerter Sandarak in Petroläther schwerer löslich ist als frischer Sandarak.

Die Säure- und Verseifungszahl wurde bestimmt und zwar in folgender Weise:

Etwa 1 g Sandarak genau abgewogen, wurde in gleichen Teilen Aether und Alkohol gelöst und mit 25 cm^3 ½ N. alkoholischer Kalilauge versetzt.

Beim Zusatz von Kalilauge entsteht ein gelbweißer Niederschlag, der durch Zusatz von destilliertem Wasser wieder in Lösung gebracht wurde.

Sofort wurde dann mit wässeriger ½ N. Salzsäure zurücktitriert.

Die Verseifungszahl wurde sowohl auf kaltem wie auf heißem Wege bestimmt und zwar kalt nach 24 Stunden Stehen, und heiß beim Kochen am Rückflußkühler nach 10 Minunten, 30 Minuten und 1 Stunde.

Folgende Zahlen wurden erhalten:

Marke	S. Z. I.	V. Z. kalt Nach 24 Std.	V. Z. heiß		
			10 Min.	30 Min.	1 Std.
Sammlungsmaterial	149,9	162,1	168,3	169,5	168,9
Gebr. Blembel „gut naturell“	149,6	152,8	156,8	157,3	157,5
Jul. Großmann					
„naturell“	142,1	158,7	162,4	162,9	162,0
„afrikan.“	148,8	152,6	154,9	153,9	154,1
unbek. Herkunft	151,3	152,9	154,5	154,9	155,1

Verhalten des Sandarak dem Luftsauerstoff gegenüber.

Ein genügendes Quantum Sandarak von Julius Großmann, Hamburg, wurde fein gepulvert und mit Luft geschüttelt. Etwa 1 g wurde genau abgewogen, in Aether gelöst und mit Petroläther behandelt in gleicher Weise wie beim Kolophonium und Mastix.

Die ermittelten Zahlen sind in folgender Tabelle vereinigt:

Datum	Angew. Subst.	unlösl. i. Aether.	In Petroläther unlöslich			In Petroläther-Aethergemisch löslich
			g	%	Säure-zahl	Säurezahl
1928						
3. V. 9 Uhr .	1,037	0,422	0,208	20,05	206,5	129,3
5. V.	1,050	0,430	0,205	19,52	208,2	128,6
8. V.	1,102	0,460	0,212	19,24	207,8	128,8
11. V.	1,100	0,480	0,213	19,36	209,3	126,3
14. V.	1,105	0,501	0,220	19,91	214,7	124,9
16. V.	1,090	0,492	0,216	19,82	216,2	121,7
19. V.	1,086	0,496	0,218	20,07	217,5	117,3
23. V.	1,094	0,510	0,222	20,29	219,8	114,0
25. V.	1,102	0,526	0,223	20,23	220,1	111,9
30. V.	1,063	0,530	0,230	21,64	221,0	109,8
2. VI.	1,081	0,528	0,240	22,20	223,8	109,6
5. VI.	1,101	0,540	0,239	21,71	223,4	109,8

Der in Aether unlösliche Teil war in Alkohol leicht löslich mit saurer Reaktion (S. Z. 123,2).

Bei dem Steigrohrversuche stieg das Quecksilber nur wenig und zwar insgesamt 3 mm.

Säure- und Verseifungszahl:

	S. Z. I.	V. Z. kalt	E. Z.
Frisch gepulvert	142,4	158,6	16,2
Nach 32 Tagen mit Luft geschüttelt	141,1	161,0	19,9

Reaktionen.

I. Kupferreaktion: Es entsteht eine schwach blaugrüne Petrolätherschicht.

II. Liebermannsche Reaktion: Färbung: Gelbbraun, rötlichbraun, braun.

III. Machsche Reaktion: Färbung: Rot-violett, bläulich-schwarz.

IV. Hirschsohnsche Reaktion: Färbung: Gelb-rot, rötlich-braun.

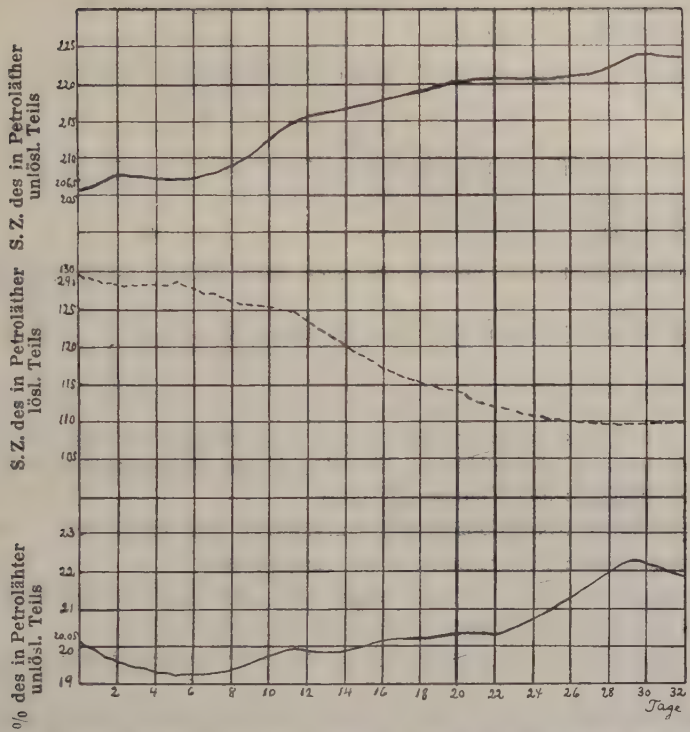
Die Resultate zeigen, daß auch Mastix und Sandarak autoxydabel sind, allerdings Sandarak nur wenig im Vergleich zu amerikanischem Kolophonium.

Bemerkenswert ist die teilweise Unlöslichkeit der beiden isolierten Harzsäuren, sowie die sukzessive Zunahme der Unlöslichkeit, nicht nur in Petroläther, sondern auch in Aether.

Diese Erscheinung läßt darauf schließen, daß durch Schütteln mit Sodalösung oder durch die Behandlung mit verdünnter Essigsäure eine Umlagerung vor sich geht, denn daß die Harzsäuren und besonders die Coniferenharzsäuren durch geringen Einfluß von Licht oder verdünnten Mineralsäuren Veränderungen erleiden (Beförderung der Autoxydation, Isomerisation usw.) ist sicher und auch von anderer Seite oft beobachtet.

Auf weitere Untersuchungen von Sandarak mußte wegen Mangel an Zeit verzichtet werden.

VII.



Veränderungen, die Sandarak erleidet, wenn es 32 Tage in gepulvertem Zustande mit Luft geschüttelt wird.

Betrachten wir immerhin die erlangten Resultate und vergleichen wir damit auch schon früher gemachte Beobachtungen, so können wir uns ein Bild machen von den Veränderungen, die Kolophonium, Mastix und Sandarak durch den Luftsauerstoff erleiden.

Wir sehen, daß nach dem Erhärten des ausfließenden Harzbalsams durch Verdunsten des Lösungsmittels (ätherisches Oel) das Sekret noch nicht zur Ruhe kommt.

Durch Einwirkung von Licht, Luft und Feuchtigkeit setzen weitere Umsetzungen (besonders Autoxydationen) ein.

Die erlangten Zahlenwerte zeigen besonders im Anfang große Schwankungen. Die Veränderungen scheinen von ziemlich komplizierter Art zu sein.

Die Verseifungszahlen sind durch Hydroxylgruppen bedingt. Wenn nun die Verseifungszahl mit der Petrolätherunlöslichkeit steigt, muß eine allmähliche Anlagerung von Hydroxylgruppen stattfinden.

Die auf diese Weise entstehenden Oxysäuren zeichnen sich durch ihre Unlöslichkeit in Petroläther aus.

Da gleichzeitig die Säurezahl sinkt, muß man annehmen, daß auch die Carboxylgruppe angegriffen wird neben eventueller Anlagerung von Hydroxylgruppen.

Die Harzsäuren besitzen scheinbar olefinischen Charakter. Daß die Veränderungen viele Aehnlichkeiten aufweisen ist zweifellos.

Zum Vergleich führe ich nach Tschirch den Vorgang beim Ranzigwerden der Fette, wo die Oelsäure mit einer doppelten Bindung in der Mitte des Moleküls in folgender Weise reagiert:

$$CH_3(CH_2)_7\,CH = CH(CH_2)_7\,COOH + O_2 \rightarrow CH_3(CH_2)_7\,CH(O-O)\,CH(CH_2)_7\,COOH \quad \text{(Peroxyd)}$$

$$CH_3(CH_2)_7\,CH(O-O)\,CH(CH_2)_7\,COOH + H_2O \rightarrow CH_3(CH_2)_7\,CH(\diagdown O \diagup)\,CH(CH_2)_7\,COOH \quad \text{(Oxyd)}$$

Daneben entsteht (wie überall, wo sich H_2O_2 bildet) Ozon (O_3) und es bildet sich:

$$CH_3(CH_2)_7\,CH(\diagdown O \diagup)\,CH(CH_2)_7\,COOH + H_2O_2 \rightarrow CH_3(CH_2)_7\,CH(O-O-O)\,CH(CH_2)_7\,COOH \quad \text{(Ozonid)}$$

und endlich bricht das Ozonidmolekül unter dem Einfluß von Wasser in der Mitte auseinander und es entstehen, wie überall bei Ranzigwerden der Fette, übelriechende Aldehyde und Ketone und zwar

aus der linken Hälfte: Nonylaldehyd und Nonylketone und weiter Azelainaldehyd,

aus der rechten Hälfte: Pellargonsäure und Azelainsäure.

Vergleichen wir diese Veränderungen der Oelsäure mit den Resultaten der vorliegenden Untersuchungen, so stimmen sie gut überein.

Wir sehen, daß unter Peroxylbildung die Petrolätherunlöslichkeit schnell steigt.

Fahrion hat ja gezeigt, daß die in Petroläther unlöslichen Anteile alle Peroxydreaktionen geben.

Nach einiger Zeit tritt Reaktion ein unter Entstehung von petroltäherlöslichen Oxydationsprodukten (Oxyden, Oxysäuren).

Ruzicka und Meyer erhielten bei Permanganatoxydation mehrere Oxysäuren (Dioxy- und Tetraoxyabietinsäure), was übrigens schon früher Fahrion gezeigt hat.

Diese petrolätherlöslichen Verbindungen gehen da unter weiterer Aufnahme von Sauerstoff wieder in petrolätherunlösliche Oxydationsprodukte über.

Ruzicka und Meyer erhielten aus Abietinsäure durch Behandlung mit Ozon ein in Petroläther vollständig unlösliches Triozonid ($C_{20}H_{30}O_2 \cdot O_9$).

Wir sehen also, daß nacheinander Peroxyd, Oxyd, Ozonide entstehen. Die Spaltung in zwei Hälften wie bei der Oelsäure ist auch bei den Harzen wahrscheinlich, da eine doppelte Bindung vorhanden ist.

Einerseits tritt vielleicht, wie beim Bernstein, der Harzsäurerest mit einem durch Oxydation entstehenden Alkohol als Ester auf. (Gibt hohe Verseifungszahl.)

Anderseits bilden die Resene (Oxypolyterpene) Bitterstoff und eventuelle Neutralkörper als Autoxydationsprodukte der Harze.

Daß die Autoxydation auch beim Harze an der Stelle der doppelten Bindung vor sich geht, haben Tschirch und Haller durch die Jodzahlbestimmung gezeigt.

Die Veränderungen (Autoxydation) treten besonders bei fein gepulvertem Harz ein.

In natürlichem Zustande sind ja die Harze besser gegen den Luftsauerstoff geschützt. Autoxydation findet auch hier jedenfalls statt, aber nur sehr langsam und oberflächlich.

Bei den vorgenommenen Untersuchungen haben wir festgestellt, daß die Säureanteile merkwürdigerweise nicht so autoxydabel sind im Vergleich zur Muttersubstanz.

Da wir nun wissen, daß das Resen und speziell der Phenantrenkern sehr beständig ist und anderseits wissen, daß die ätherischen Oele, besonders die der Coniferen, die hauptsächlich aus Pinen bestehen, außerordentlich reaktionsfähig und autoxydabel sind[1]), so gehen wir wohl nicht fehl, wenn wir annehmen, daß die ätherischen Oele hier katalytische Eigenschaften besitzen und als Sauerstoffüberträger eine Rolle spielen.

Das Harz selbst, also die Totalsubstanz, ist demnach mehr autoxydabel als die isolierten Bestandteile.

Von besonderem Interesse wäre es, parallel mit dem Autoxydationsversuche Elementaranalysen anzustellen, doch mögen diese späteren Untersuchungen vorbehalten bleiben.

---

[1]) Tschirch, Handbuch der Pharmakognosie Bd. II, S. 898.

Die vorliegenden Untersuchungen wurden im Herbst 1927 auf Veranlassung und unter Leitung von Herrn Prof. Dr. A. Tschirch im pharmazeutischen Institut der Universität Bern begonnen und im Sommer 1929 abgeschlossen.

Es sei mir gestattet, auch an dieser Stelle meinem hochverehrten Lehrer

Herrn Prof. Dr. A. Tschirch

meinen herzlichsten Dank auszusprechen für die steten Anregungen und namentlich für das liebenswürdige Entegenkommen, womit er mich bei der Bearbeitung dieses Themas unterstützt hat.